

# 修 士 学 位 論 文

## 題 名

アニオンでのみ安定な金属内包フラーレンの  
単離法の開発と新奇金属内包フラーレン探索  
への応用

指導教授

兒玉 健 准教授

平成 29 年 1 月 10 日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科

分子物質化学 専攻

学修番号 15880326

氏 名 中鳥 なつみ

## 学位論文要旨（修士（理学））

論文著者名 中島 なつみ

論文題名：アニオンでのみ安定な金属内包フラーレンの単離法の開発と  
新奇金属内包フラーレン探索への応用

【序論】金属原子を2個内包した金属内包フラーレンでは、 $C_{60}$ と同じ $I_h$ 対称性を持つ $C_{80}(I_h)$ ケージにはLa、Ce、Prが内包されるのに対し、Y、Sc、Luなどは、例えば $C_{82}$ や $C_{84}$ に内包され、 $C_{80}(I_h)$ には内包されないと考えられてきた。ところが、2008年、Zuoらにより、 $C_{80}(I_h)$ のCを一つNに置換した $C_{79}N$ にYが2個内包された $Y_2@C_{79}N$ が生成・単離された。 $Y_2@C_{80}(I_h)$ のケージのCが一つNに置換されたことで電子が一つ与えられたことになり、電子状態が安定化したために単離できたと考えられた。よって、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ は中性では不安定であるために見つかっていなかっただけであり、アニオン化により電子を一つ与え、安定化できれば抽出・単離できる可能性が示された[1]。2011年、兒玉らは、アーク放電で生成したススから金属内包フラーレンを直接アニオン化して抽出するトリエチルアミン(TEA)/アセトン混合溶媒抽出法を用いることによって、 $Y_2C_{80}$ の抽出に成功した[2]。しかしながら、得られた抽出物には、 $Y_2C_{80}$ 以外にも他のフラーレンや金属内包フラーレンが含まれており、分離法の開発が必要とされていた。

本研究では、アニオンでのみ安定な金属内包フラーレンの単離法を開発し、さらにその手法を応用した新奇金属内包フラーレンの探索を行った。

【アニオンでのみ安定な金属内包フラーレンの単離法の開発】金属内包フラーレンの分離法としては、トルエンを溶離液とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が一般的だが、アニオンは、ほぼ無極性のトルエン中では非常に不安定であるため、適用できない。そこで本研究においては、イオンペアクロマトグラフィー(IPC)による単離を試みた。IPCとは溶離液にイオンペア試薬というイオン性物質を添加し、イオン性の目的物とイオン対を形成させ保持を増大させる手法である。試行錯誤の結果、以下に示す手順により、 $Y_2C_{80}$ の単離に成功した。

Y/C 混合ロッド(原子数比 Y:C=2:98)を用いてアーク放電し(He圧 500 Torr、電流値 40 A)、得られたススをTEA/アセトン混合溶媒(体積比 TEA:アセトン=1:3)で還流抽出した。テトラブチルアンモニウムブロミドをイオンペア試薬として選択し、そのアセトン溶液を溶離液に用いた2段階のIPCで分離を行った。1段階目はカラムにBuckyprepを、2段階目はBuckyprep-Mを用いた。

図1にIPCの(a)1段階目と(b)2段階目のクロマトグラムを示す。1段階目は抽出物を注入試料とし、分画Aを分取した。2段階目は分画Aを注入試料とし、分画Bを分取した。質量スペクトルから、 $(Y_2C_{80})^-$ が単離できたことがわかる。さらに図2

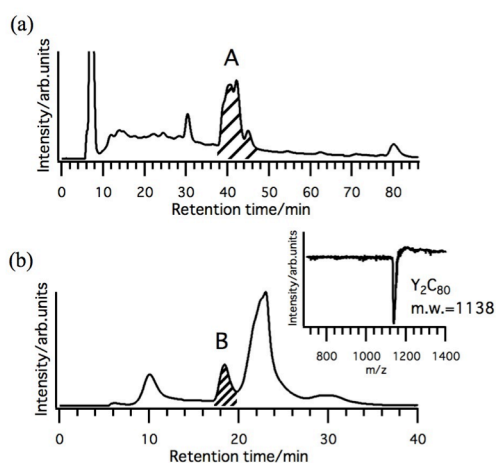


図1 IPC クロマトグラム

(a) 1段階目 (b) 2段階目

(b)の挿入図：分画Bの質量スペクトル

に示したように、 $(Y_2C_{80})^-$ の吸収スペクトルが $[Ce_2@C_{80}(I_h)]^-$ のものとよく似ていることから、 $Y_2C_{80}$ は $C_{80}(I_h)$ ケージに $Y_2$ が内包された $Y_2@C_{80}(I_h)$ であると考えられた。つまり、当初の目的（アニオンでのみ安定な $Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離）を達成することができた。

【新奇金属内包フラーレン探索への応用】金属内包フラーレンをススから直接アニオン化して抽出し、アニオンのまま単離する方法を開発したことで、今まで存在しないと考えられてきた他の新奇金属内包フラーレンについても発見できる可能性が生まれた。そこで、 $C_{80}(I_h)$ には内包されないと考えられてきた金属の中でも、代表的なScとLuについて新奇金属内包フラーレンを探索した。Yについても、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ 以外のものを探索した。

M/C 混合ロッド(M=Sc, Lu ; 原子数比 M:C=2:98)を用いてアーク放電(He 圧 500 Torr、電流値 60 A)、Yの場合と同様にIPCによる分離を行った。Y、Sc、Lu 内包フラーレンの1段階目のクロマトグラムを図3に示す。二核金属内包フラーレンの溶出位置を図中に示した。内包金属によって、見た目がかなり異なるクロマトグラムが得られた。

Yについては、 $Y_2C_{78}$ を単離することができた。構造既知の $M_2@C_{78}(D_{3h})$ の吸収スペクトルとの比較により、 $Y_2@C_{78}(D_{3h})$ であると決定した。

Scについては、同じ溶出挙動を示す $Sc_2C_{76}$ と $Sc_2C_{78}$ が得られた。 $Sc_2C_{78}$ は $C_{76}$ ケージに $Sc_2C_2$ を内包した $Sc_2C_2@C_{76}$ である可能性が高い。また、 $Sc_2C_{80}$ を単離することができたが、吸収スペクトルが $[M_2@C_{80}(I_h)]^-$  (M=Ce, Y)のものとは少し異なっていたため、 $Sc_2C_{80}$ が $Sc_2@C_{80}(I_h)$ であるとは決定できなかった。

Luについては、同じ溶出挙動を示す $Lu_2C_{78}$ と $Lu_2C_{80}$ が得られた。 $Lu_2C_{80}$ は $Lu_2C_2@C_{78}$ である可能性が高い。一方、 $Lu_2@C_{80}(I_h)$ と考えられる $Lu_2C_{80}$ は得られなかった。

内包する金属により、得られる金属内包フラーレンに違いがあることが改めて示された。この違いが何に起因するのか（生成メカニズムや電子状態の安定性の違いなど）を明らかにすることは、どのような金属内包フラーレンが得られるかの重要な手掛かりになると考える。

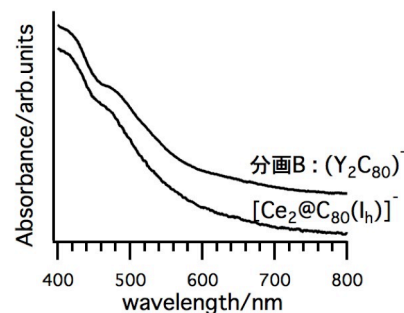


図2 分画Bと $[Ce_2@C_{80}(I_h)]^-$ の吸収スペクトル(後者は[3])

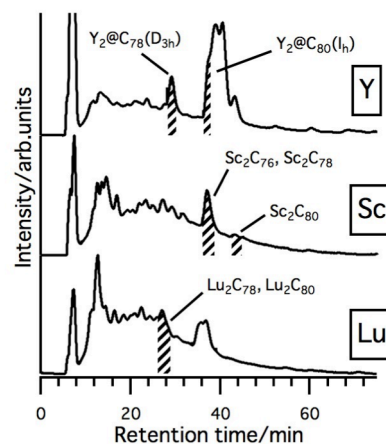


図3 Y、Sc、Lu 内包フラーレンのIPCクロマトグラム

[1] T. Zuo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12992-12997 (2008).

[2] T. Kodama, et al., *The 41st Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, 31 (2011).

[3] 東 維成(都立大院理)、修士論文(2005).

## 目次

### 第1章 序論

1-1 金属内包フラーレン	1
1-2 $M_2@C_{80}(I_h)$ ( $M=La, Ce, Pr$ )	2
1-3 $Y_2@C_{79}N$	3
1-4 $Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離法の開発	4
1-4-1 トリエチルアミン/アセトン混合溶媒抽出法	4
1-4-2 イオンペアクロマトグラフィーを用いた分離法の開発： $Ce_2@C_{80}(I_h)$ を用いた予備的実験	5
1-5 本研究の目的	9

### 第2章 $Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離法の確立

2-1 Y内包フラーレンの合成と抽出	10
2-2 単離法の検討	11
2-2-1 $Ce_2@C_{80}(I_h)$ を用いた予備的実験で開発した手法の適用	11
2-2-2 リサイクル回数の検討	14
2-2-3 溶離液の溶媒の検討	20
2-2-4 イオンペア試薬の種類の検討	21
2-2-5 カラムの種類の検討	23
2-3 単離法の簡便化	27
2-4 $Y_2@C_{80}(I_h)$	28

### 第3章 単離法の新奇金属内包フラーレン探索への応用

3-1 研究背景	34
3-2 $Y_2@C_{78}(D_{3h})$	35
3-3 Sc内包フラーレン	42
3-3-1 Sc内包フラーレンについての研究背景	42
3-3-2 Sc内包フラーレンの合成	42
3-3-3 HPLCによる分離	42
3-3-4 $Sc_2C_{80}$	44
3-3-5 $Sc_2C_{76}$ 、 $Sc_2C_{78}$ 混合物	47
3-3-6 原子数比の異なる Sc/C 混合ロッドでアーク放電した結果の比較	49



3-4 Lu 内包フラーレン	51
3-4-1 Lu 内包フラーレンについての研究背景	51
3-4-2 Lu 内包フラーレンの合成	51
3-4-3 HPLC による分離	51
3-4-4 Lu <sub>2</sub> C <sub>78</sub>	60
3-4-5 Lu <sub>2</sub> C <sub>78</sub> 、Lu <sub>2</sub> C <sub>80</sub> 混合物	62
 第 4 章 Sc、Y、Lu、La 内包フラーレンの比較	
4-1 得られる二核金属内包フラーレンの比較	64
4-2 HPLC の溶出挙動の比較	65
4-3 UV-vis-NIR 吸収スペクトルの比較	66
4-3-1 M <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	66
4-3-2 M <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> )	68
4-4 ESR スペクトルの比較	69
 第 5 章 まとめ	71
 参考文献	72
 謝辞	73

## 第1章 序論

### 1-1 金属内包フラーレン

金属内包フラーレンとは、炭素でできた球状のフラーレンケージ中に金属原子を内包したものであり、金属元素によって内包されるケージの種類が異なることが知られている。一般に、金属原子  $m$  個を、炭素数  $n$  個のフラーレンに内包した金属内包フラーレンは  $M_m@C_n$  と表記される。

金属内包フラーレンの内包様式は複数ある。

一つは、金属原子を一つ内包した単核金属内包フラーレンであり、例えば、 $La@C_{82}[1]$ 、 $Ca@C_{82}[2]$ などが挙げられる。次に、金属原子を二つ内包した二核金属内包フラーレンがあり、例えば、 $La_2@C_{80}[3]$ 、 $Y_2@C_{82}[4]$ などが挙げられる。他にも、金属原子を二つと炭素原子を二つ内包したカーバイドタイプの  $M_2C_2@C_n$  や、 $N$  と共に三つの金属原子を内包した  $M_3N@C_n$  などがある。

図 4 に、これまでフラーレンに内包された金属元素を周期表に色をつけて示した。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		Uuo

*ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図 4 フラーレンに内包される金属元素

## 1-2 $M_2@C_{80}(I_h)$ ( $M=La, Ce, Pr$ )

二核金属内包フラーレンにおいて、 $C_{60}$  と同じ高い対称性である  $I_h$  対称性を持つ  $C_{80}(I_h)$  ケージ(図 5)に内包される金属は、La、Ce、Pr (図 6・緑)の三つのみが見つかった。一方、Y、Sc、Lu 等(図 6・オレンジ)は  $C_{82}$  等のケージに  $M_2$  や  $M_2C_2$  の形で内包され、 $C_{80}(I_h)$  に Y が二つ内包された  $Y_2@C_{80}(I_h)$  のような金属内包フラーレンは存在しないと考えられてきた。

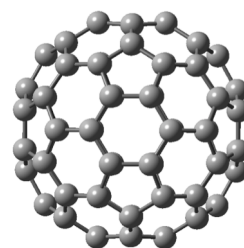


図 5  $C_{80}(I_h)$

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		Uuo

*ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図 6  $C_{80}(I_h)$  に 2 個内包される金属(緑)、 $C_{82}$  等に 2 個内包される金属(オレンジ)

### 1-3 $Y_2@C_{79}N$

2008 年、Zuo らは  $C_{80}(I_h)$  ケージの C を一つ N に置き換えた  $C_{79}N$  に、Y が二つ内包された  $Y_2@C_{79}N$  の単離に成功した[5]。さらに、理論計算によって  $Y_2@C_{80}(I_h)$  がアニオンで安定に存在しうる可能性を示唆した。理論計算の結果を図 7 に示す。

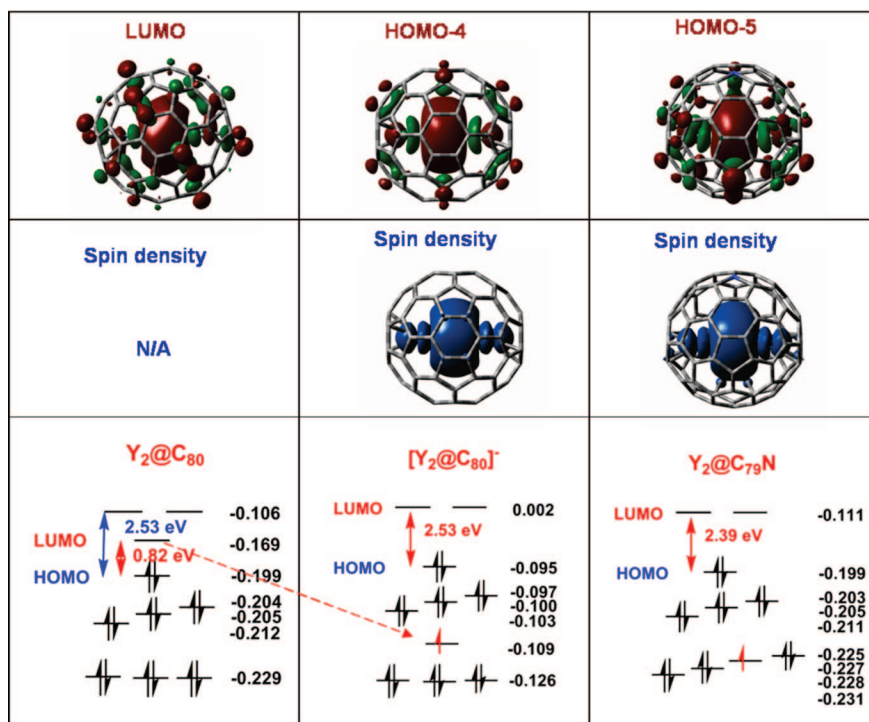


図 7  $Y_2@C_{80}(I_h)$ 、 $[Y_2@C_{80}(I_h)]^-$ 、 $Y_2@C_{79}N$  の分子軌道と電子状態[5]

図 7 から中性の  $Y_2@C_{80}(I_h)$  は、狭い HOMO-LUMO ギャップ(0.82 eV)のために不安定であることがわかる。したがって、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  はアーク放電で生成こそしているが、その不安定さから今まで抽出できなかったために見つからなかった可能性があると考えられた。一方  $Y_2@C_{79}N$  では、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  のケージの C が一つ N に置換されたことで、中性の  $Y_2@C_{80}(I_h)$  に電子が一つ与えられたことになる。その結果、中性の  $Y_2@C_{80}(I_h)$  において LUMO だった軌道の準位が下がることで、新しい HOMO-LUMO ギャップ(2.39 eV)が開き、安定化したために単離できたと考えられた。 $Y_2@C_{79}N$  と同様に、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  も電子を一つ与えてアニオン化すれば、新しい HOMO-LUMO ギャップ(2.53 eV)が開くことで電子状態が安定化することが示されている。このことから、アニオン化によって  $Y_2@C_{80}(I_h)$  を抽出・単離できる可能性が示唆された。

#### 1-4 Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)の単離法の開発

Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)を単離し、その存在を証明することができれば、他の今まで存在しないと考えられてきた様々な金属内包フラーレンについても得られる可能性が生じ、金属内包フラーレン研究の領域を広げることにつながる。

1-3 より、Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)が中性では狭い HOMO-LUMO ギャップのために不安定であることがわかった。そのため、Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)は中性のスス中で、スス中に存在するアモルファスカーボンと結合しており、フラーレン類に対する抽出溶媒として通常用いられる二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)やトリクロロベンゼンでは抽出されてこないのではないかと考えられた。このことから、Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)を得るためにはアニオン化してススから抽出し、アニオンのまま分離する必要があると予想された。従来のフラーレンをアニオンで得る方法は、ススから抽出した後、電気化学的に還元を行う[6]というものであり、先に述べたように通常の抽出溶媒で抽出できないものには適用できない。さらに、金属内包フラーレンの分離には通常、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が用いられるが、一般的な溶離液であるトルエン中ではアニオンは安定に存在できない。

このような背景から、Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)アニオンを得るために新しい抽出法と分離法が必要とされてきた。

##### 1-4-1 トリエチルアミン/アセトン混合溶媒抽出法

Zuo らの研究に先立つ 2005 年、兒玉らは金属内包フラーレンをススから直接アニオン化して抽出するトリエチルアミン(TEA)/アセトン混合溶媒抽出法[7]を開発した。この手法のメカニズムとしては、TEA がスス中の金属内包フラーレンに電子を与えアニオン化し、アニオン化した金属内包フラーレンが極性溶媒であるアセトン中に抽出されるというものが考えられている。

中性で抽出したものを電気化学的に還元し、アニオンとして得る方法と比べると、TEA/アセトン混合溶媒抽出法では、金属内包フラーレンをススから直接アニオンで抽出することができる点が特徴である。

2011 年、兒玉らは TEA/アセトン混合溶媒抽出法による Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)の抽出を試みた[8]。得られた抽出物の質量スペクトルと、比較のため CS<sub>2</sub> による抽出物の質量スペクトルを、それぞれ図 8、図 9 に示す。

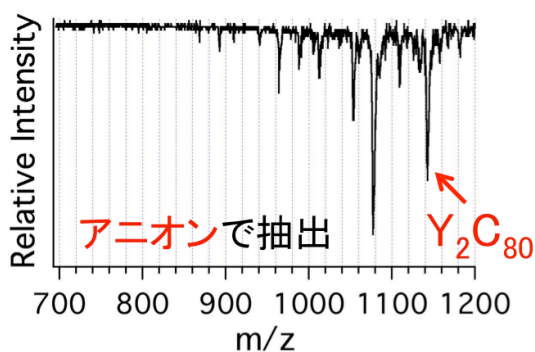


図 8 TEA/アセトン混合溶媒抽出物の  
TOF-MS スペクトル(negative mode) [8]

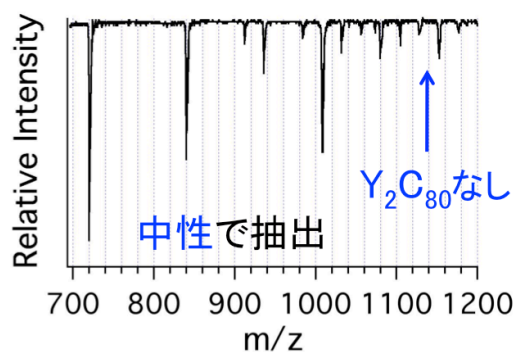


図 9 CS<sub>2</sub>抽出物の TOF-MS スペクトル  
(negative mode) [8]

CS<sub>2</sub>抽出物では C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> といった空フラーレンのピークが非常に強く、Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> のピークは見えない。しかし、TEA/アセトン混合溶媒抽出物では、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> などのピークは見えず、Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> のピークがよく見える。このことから、Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> が中性では抽出されてこないが、アニオンでは抽出されることがわかる。この Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> は Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) であると考えられたが、図 8 からわかるように、TEA/アセトン混合溶媒抽出法で得られる抽出物は混合物である。このため、Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) と思われる物質が抽出されはしたが、ケージが本当に I<sub>h</sub> 対称かどうかの決定には至らなかった。それゆえ、構造決定やその他の物性測定(例えば、スピン状態の測定)のために、Y<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>) をこの抽出物から単離する方法が必要とされた。

#### 1-4-2 イオンペアクロマトグラフィーを用いた分離法の開発：Ce<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)を用いた予備的実験

金属内包フラーレンの HPLC 分離に一般的に用いられるトルエン中では不安定な Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> アニオンを安定に単離するために、溶離液にアセトンを用いた HPLC が行われた。しかし Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> アニオンはアセトンに非常に溶けやすく、ほとんどカラムに保持されなかった。そのため、別の分離法を見出す必要があった。

2012 年、当研究室の富樫は Y 系元素である Sc(図 6 参照)を内包したフラーレンを含むスに TEA/アセトン混合溶媒抽出を行った[9]。得られた Sc<sub>2</sub>C<sub>80</sub> アニオンの単離のためにイオンペアクロマトグラフィーを試みた。イオンペアクロマトグラフィーとは、溶離液中にイオンペア試薬と呼ばれるイオン性物質を添加し、目的の物質とイオン対を形成させることで保持を増大させる方法である。しかし、分離はうまくいかなかった。その原因として、Sc 内包フラーレンが生成量の少ない金属内包フラーレンであったこと、イオンペア試薬の濃度が薄かったことなどが考えられる。2013 年、外部研究生の小林(北里大)は、HPLC の溶離液に通常用いられるトルエンと、アニオンが安定に存在できるが保持がないアセトンを混合した溶媒(体積比 1:1)を溶離液に用いた

HPLC で  $\text{Ce}_2\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの分離を試みた[10]が、これもまた分離することはできなかった。

2014 年、私は卒業研究でイオンペアクロマトグラフィーを用いた分離の再検討を行った[11]。以下にその概略を示す。手法開発のため、 $\text{M}_2\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ の中でも比較的生成量が多く、中性でもアニオンでも安定な  $\text{Ce}_2\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ を対象とした。また、イオンペア試薬としてテトラブチルアンモニウムブロミド(TBABr)を用いた。図 10 に HPLC クロマトグラムを示す。

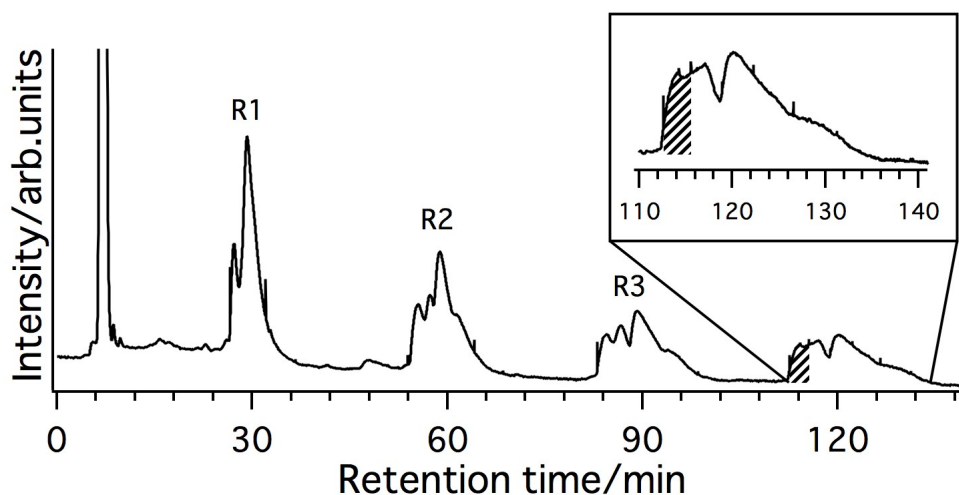


図 10  $\text{Ce}$  内包フラーレン抽出物の HPLC クロマトグラム (R : リサイクル)  
挿入図 : 斜線部を含む山の拡大図

カラム: Buckyprep( $\phi 20 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料:  $\text{Ce}$  内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

3 回リサイクルを行い、4 回目に出てきたピークについて分取を行った。

リサイクルとは、1 本のカラムに何度も試料を通過させることで、長いカラムに通したような良い分離を得るための手段である。

斜線部分画についての質量スペクトルを図 11 に示す。 $\text{Ce}_2\text{C}_{80}$ 以外のピークが観測されないことから、 $\text{Ce}_2\text{C}_{80}$ が単離されたことがわかる。

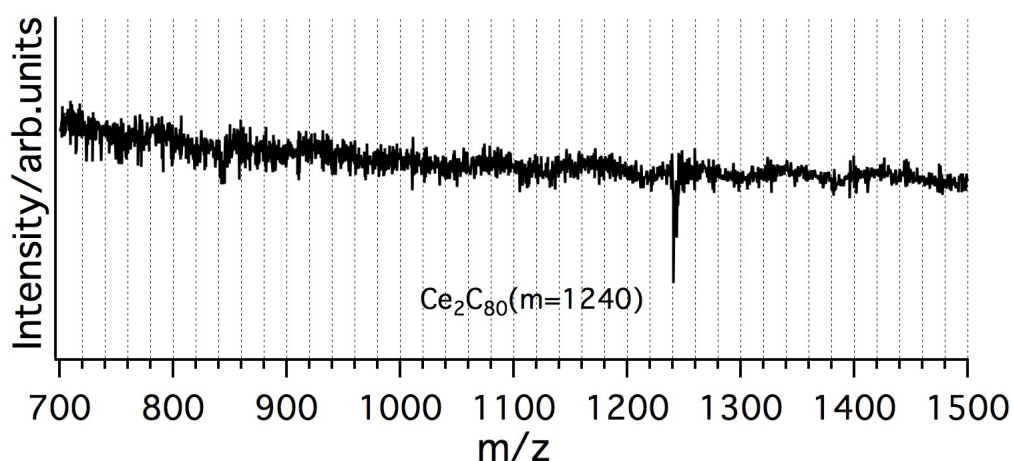


図 11 図 10 斜線部分画の質量スペクトル

単離された  $\text{Ce}_2\text{C}_{80}$  の吸収スペクトルを測定し、以前に中性状態で単離され、電気化学的に還元され得られた  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの吸収スペクトルと比較した。結果を図 12 に示す。

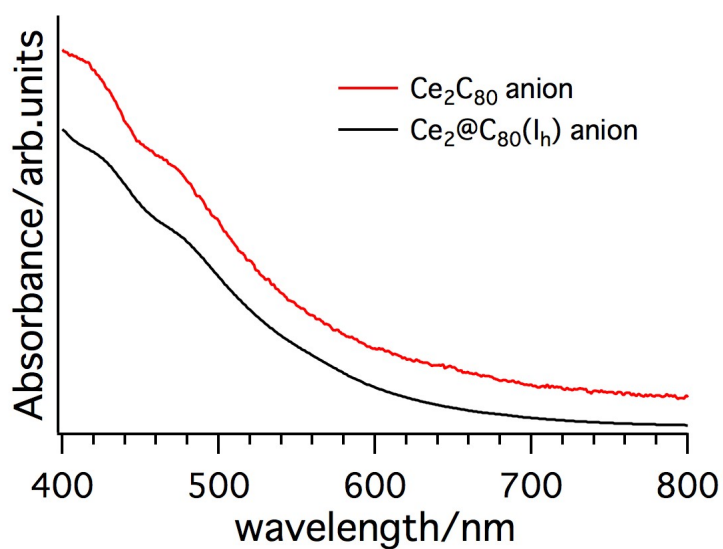


図 12 図 10 斜線部分画の  $\text{Ce}_2\text{C}_{80}$  アニオンと以前に測定された  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの吸収スペクトル

二つのスペクトルの形が概ね一致していることから、単離された  $\text{Ce}_2\text{C}_{80}$  が  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  であることが示された。

以上の結果から、TBABr をイオンペア試薬として用いたイオンペアクロマトグラフィーにより  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  をアニオンのまま単離することができた。つまり、ススから金属内包フラーレン



を直接アニオン化して抽出する TEA/アセトン混合溶媒抽出法と、TBABr をイオンペア試薬として用いたイオンペアクロマトグラフィーを組み合わせることによって、アニオンの金属内包フラーレンを中性を介することなく単離することができることが示された。

詳細は 2 章に示すが、卒業研究で開発した手法で  $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの単離を試みた。Y 内包フラーレンに対して、Ce の場合と同様の手順で分離を行った結果と、Ce の場合の分離結果をそれぞれ図 13、図 14 に示す。

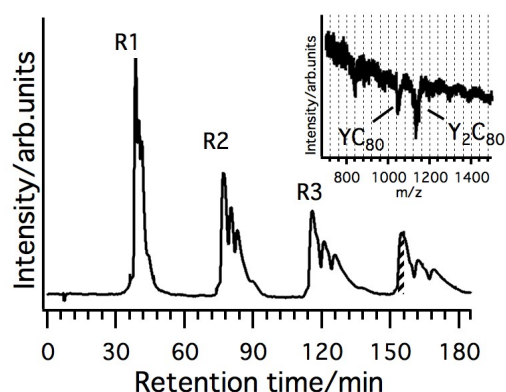


図 13 Y の場合の HPLC クロマトグラム  
(挿入図：斜線部の質量スペクトル)

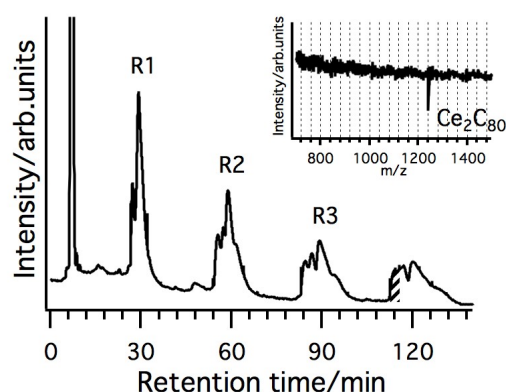


図 14 Ce の場合の HPLC クロマトグラム  
(挿入図：斜線部の質量スペクトル)

図 13 挿入図の質量スペクトルからわかるように、Y の場合では、Ce の場合に  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  のみが含まれている分画と同等の分画に、 $Y_2C_{80}$  の他に  $YC_{80}$  が混在している。つまり、 $Ce_2@C_{80}(I_h)$  を用いて開発した手法そのままでは、 $Y_2C_{80}$  を単離することができないということがわかった。

## 1-5 本研究の目的

本研究においては、アニオンでのみ安定な  $Y_2@C_{80}(I_h)$  を単離することを目的とした。また、開発した手法を用いて、今まで存在しないと考えられてきた他の新奇金属内包フラーレンについて探索することも目的とした。

本論文の構成は以下の通りである。

第2章では、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  の単離法の開発について述べる。 $Ce_2@C_{80}(I_h)$  を用いて開発した手法のみでは  $Y_2@C_{80}(I_h)$  を単離することができなかったため、それに加え、さらなる分離の検討を行った。様々な条件検討の結果、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  の単離法の開発に成功した。

第3章では、開発した単離法を応用して行った、今まで存在しないと考えられてきた他の新奇金属内包フラーレンの探索について述べる。まず、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  以外の新奇二核 Y 内包フラーレンを探索した。さらに、次なる対象として  $C_{80}(I_h)$  に内包されないと考えられてきた金属の中でも、Y と同様に 3+ で閉殻になる Sc、Lu を選び、新奇二核金属内包フラーレンを探索した。

第4章では、得られた Y、Sc、Lu 内包フラーレンと、同じく 3+ で閉殻になり、既に多くの研究がなされている La 内包フラーレンについて、生成する金属内包フラーレンの種類、HPLC の溶出挙動、得られた金属内包フラーレンの性質の違いについて議論を行った。

第5章では、以上の結果をまとめ、今後の展望について述べる。

## 第 2 章 $Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離法の確立

### 2-1 Y 内包フラーレンの合成と抽出

グラファイトと酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) を、原子数比が  $Y:C = 2:98$  になるよう混合し、フェノール樹脂をエチレングリコールとエタノールで溶かして作ったノリと共に良く練り、棒状(8 mm  $\phi$ )に成形した。このロッドを室温で 1 時間、100℃で 1 時間、150℃で一晩乾燥させた。ロッドを表 1 のプログラムに則り焼結させ、フェノール樹脂をアセトンに溶かした溶液に一晩浸けた。それを次に表 2 のプログラムに則り焼結させ、ロッドを完成させた。このロッドを He 圧 500 Torr、電流 40 A でアーク放電を行い、Y 内包フラーレンを含むススを得た。得られたススを体積比 1:3 の TEA/アセトン混合溶媒を用いて 8 時間還流し、フラーレン類の抽出を行った。抽出した溶液を二段階でろ過し(1 段階目:5B のろ紙(孔径 4  $\mu m$ )、2 段階目:MEMBRANE フィルター(孔径 0.22  $\mu m$ ))、溶媒をほぼ乾固してアセトンに置き換えた。

表 1 仮焼きプログラム

温度(℃)	室温	→	150	→	400	→	600	→	800	→	1000	→	250
時間(分)	0	5	5	5	5	5	5	5	5	20	60	20	

表 2 本焼きプログラム

温度(℃)	室温	→	400	→	800	→	1100	→	200
時間(分)	0	10	10	10	10	60	60	20	

得られた抽出物に対して LD-TOF-MS 測定を行い、得られた質量スペクトル(図 15)から  $Y_2C_{80}$  の存在を確認できたので、次に単離法の検討を行った。

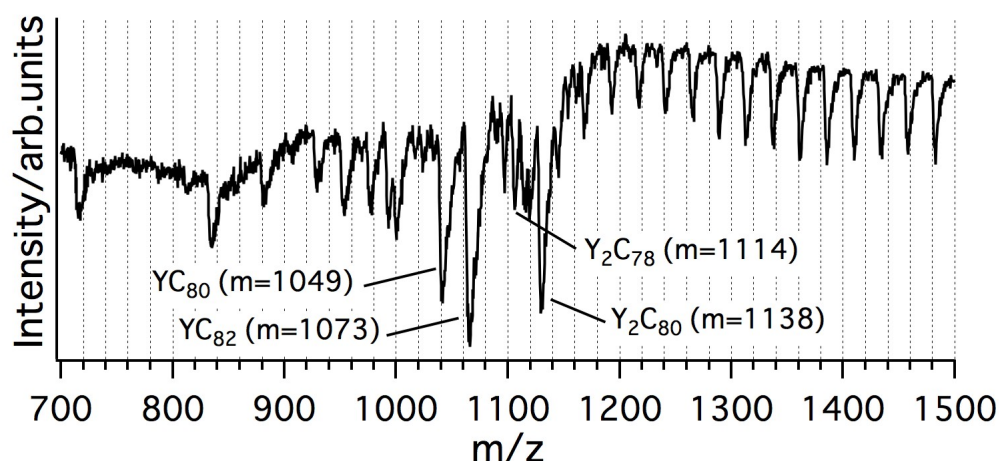


図 15 TEA/アセトン混合溶媒抽出物の質量スペクトル

## 2-2 単離法の検討

### 2-2-1 $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ を用いた予備的実験で開発した手法の適用

$\text{Y}_2\text{C}_{80}$  の分離を行うにあたって、 $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  の分離と同じ条件でのイオンペアクロマトグラフィーによる手法を用いた。

1 段階目の HPLC クロマトグラムを図 16 に示す。

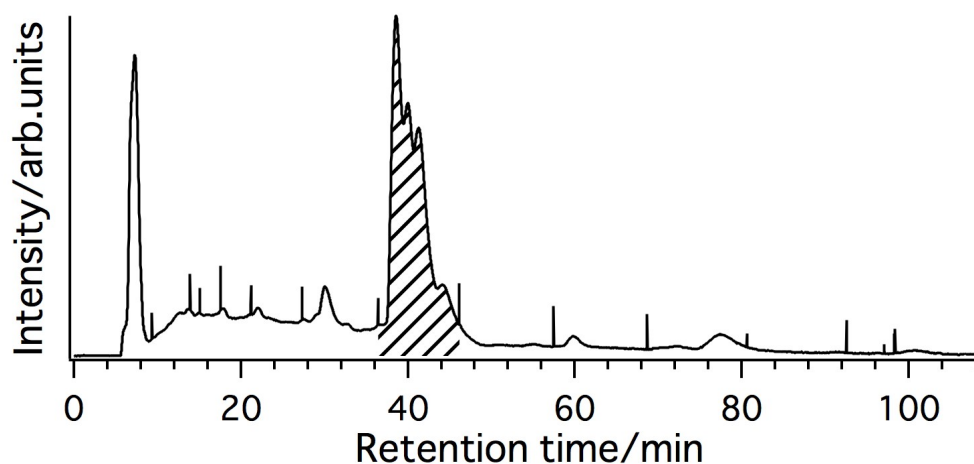


図 16 TEA/アセトン混合溶媒抽出物の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep( $\phi 20 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: Y 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

斜線部を分取し、2 段階目のリサイクル HPLC を行った。HPLC クロマトグラムを図 17 に示す。

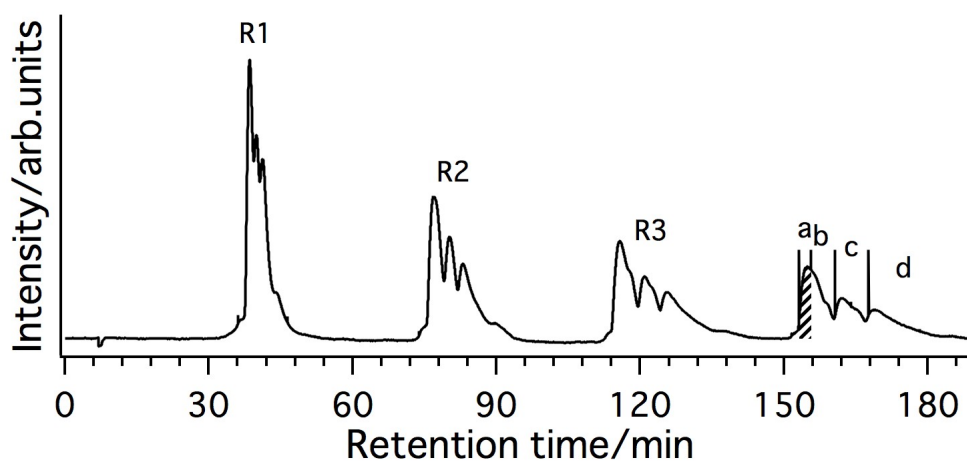


図 17 図 16 斜線部分画のリサイクル HPLC クロマトグラム (R : リサイクル)

カラム: Buckyprep( $\phi 20 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: 図 16 斜線部分画

3 回リサイクルを行い、4 回目のピークについて、a、b、c、d の四ヶ所を分取した。

図 17 分画 a についての質量スペクトルを図 18 に示す。

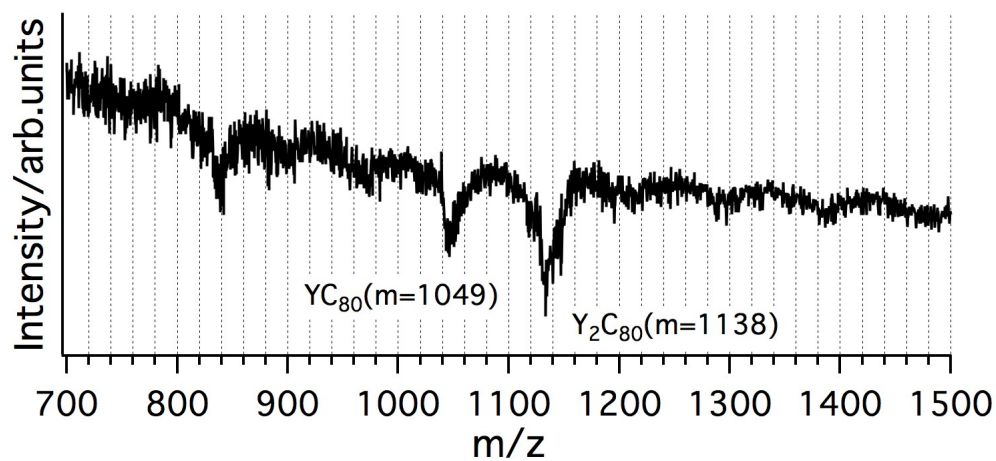


図 18 図 17 分画 a の質量スペクトル

$Y_2C_{80}$  だけではなく、 $YC_{80}$  のピークが確認できる。ここで、Ce の場合と 2 段階目の HPLC クロマトグラムと質量スペクトルを比較する。図 19 の HPLC クロマトグラムは、図 17 の HPLC クロマトグラムと同じものであり、図 19 挿入図の質量スペクトルは、図 18 の質量スペクトルと同じものを示している。

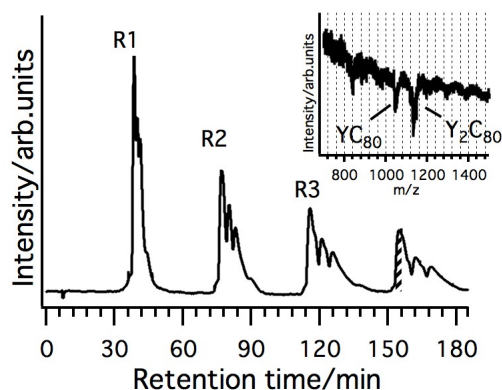


図 19 Y の場合の 2 段階目の HPLC クロマトグラム (挿入図: 斜線部の質量スペクトル)

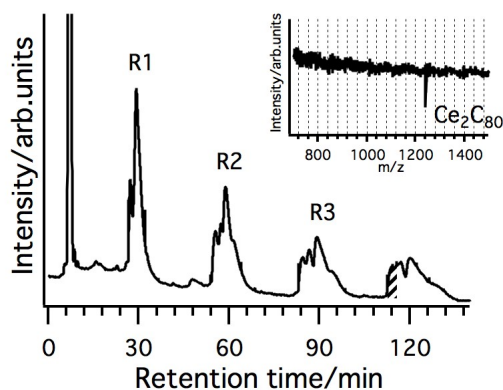


図 20 Ce の場合の HPLC クロマトグラム (挿入図: 斜線部の質量スペクトル)

Ce の場合には  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  のみが存在していた分画に、 $Y_2C_{80}$  と  $YC_{80}$  の二成分が存在している。HPLC クロマトグラムにおいて、Ce の場合では  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  のみが存在するピーク (図 20 斜線部) が他のピークと同等か低い、Y の場合 (図 19 斜線部) は最も高く、 $Y_2C_{80}$  以外に  $YC_{80}$  が含まれているために大きく見えている可能性がある。

図 21 に図 17 分画 a の吸収スペクトルを示す。比較のため、以前に単離された  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの吸収スペクトルを示す。

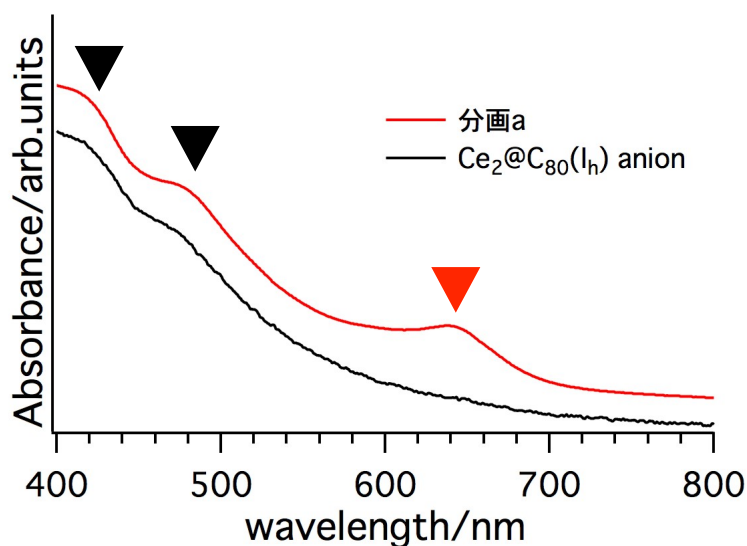


図 21 図 17 分画 a と  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの吸収スペクトル

詳細は 2-4 で述べるが、 $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  は  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  と似た吸収スペクトルを示すことが予想されており、実際に 400 nm～500 nm に見える二つの肩(図中・黒三角印)が  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  と一致している。このことから、これは  $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  と推定される、 $\text{Y}_2\text{C}_{80}$  由来のピークであると考えられる。また、 $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  には見られなかった 650 nm 付近のブロードなピーク(図中・赤三角印)が確認できる。これが  $\text{YC}_{80}$  の吸収であると推測された。

Ce の場合と同じ手法では、 $\text{YC}_{80}$  の存在のために  $\text{Y}_2\text{C}_{80}$  を単離することはできないことがわかった。そのため、 $\text{YC}_{80}$  を取り除き、 $\text{Y}_2\text{C}_{80}$  を単離するために HPLC の条件検討を行った。

## 2-2-2 リサイクル回数の検討

$\text{Y}_2\text{C}_{80}$  を単離するため、図 17 分画 a についてさらにリサイクル実験を行った。HPLC クロマトグラムを図 22 に示す。

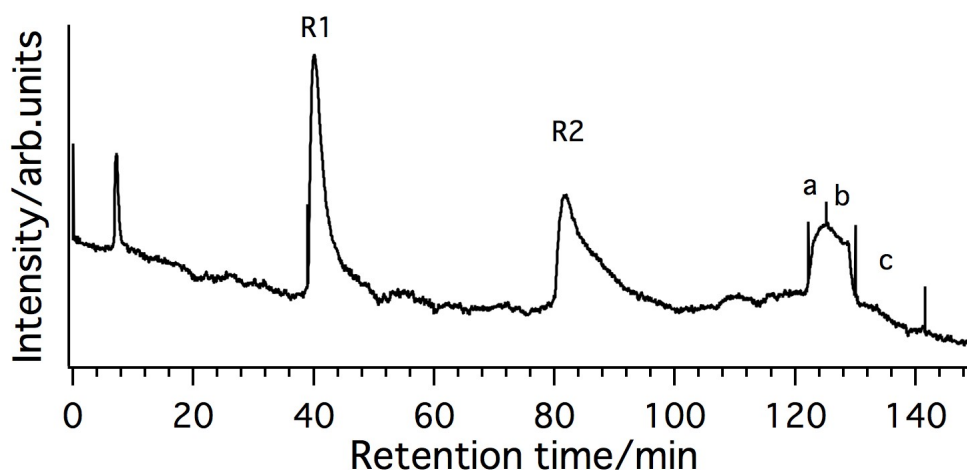


図 22 図 17 分画 a のリサイクル HPLC クロマトグラム (R : リサイクル)

カラム: Buckyprep( $\phi 20 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: 図 17 分画 a

2 回リサイクルを行い、分画 a、b、c の三ヶ所を分取した。

それぞれの分画について吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルを図 23 に示す。

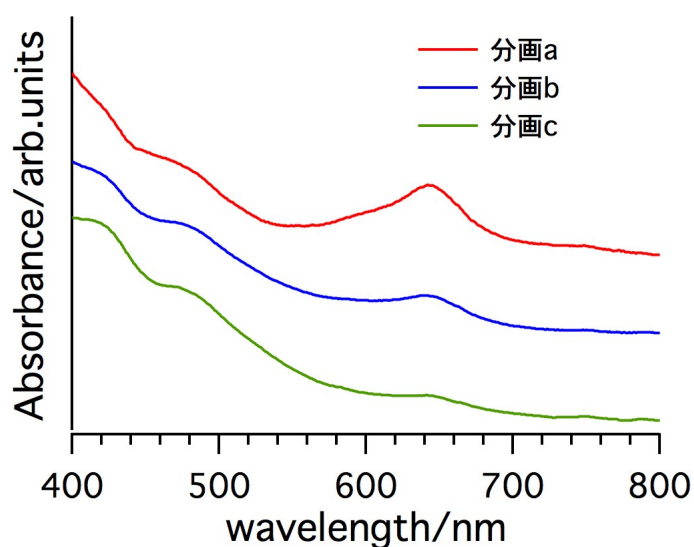


図 23 図 22 各分画の吸収スペクトル

各分画に対して 400~500 nm に現れる  $Y_2C_{80}$  由来、650 nm に現れる  $YC_{80}$  由来と考えられるピークが確認できる。各分画の  $YC_{80}$  由来と考えられるピークを比較すると、追加のリサイクルを行うことで、ある程度までは  $YC_{80}$  を取り除くことができるが、完全には取り除けていないことがわかった。また、 $Y_2C_{80}$  由来のピークと、 $YC_{80}$  由来のピークの分画ごとの吸収強度の違いが



ら、HPLC の溶出の順序としては、YC<sub>80</sub> が先に、Y<sub>2</sub>C<sub>80</sub> が後に溶出していると考えられる。

分離が悪い原因として、一度の実験におけるリサイクルの回数が少ないために、ピーク同士が分かれる前にリサイクルを終了し、分取してしまっている可能性を考えた。そのため、一度抽出物に戻り、リサイクルの回数を増やした実験を行うこととした。

TEA/アセトン混合溶媒抽出物について図 16 と同様の分取実験を行い、得られた図 16 斜線部分画に相当する分画について図 24 に示すリサイクル実験を行った。

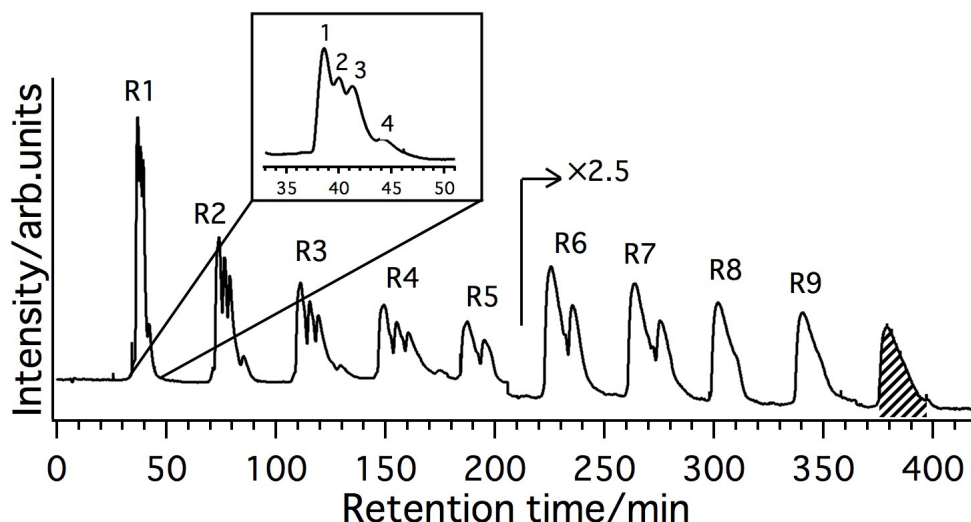


図 24 図 16 斜線部に相当する分画のリサイクル実験 (R : リサイクル)  
挿入図は R1 の拡大図

カラム : Buckyprep(φ 20×250 mm)

溶離液 : 20 mM TBABr アセトン溶液

流速 : 9 mL/min

試料 : 図 16 斜線部分画に相当する分画

40 分付近に出現する、複数の成分を持つ大きなピークについて、保持時間が短い順番に山 1、2、3、4 とする(図 24 挿入図)。このピークについて 9 回リサイクルを行い、R4 で山 3、4 を分取し、R7 で山 2 を分取した。

本来はリサイクルを行うほどピークの分離が良くなっていくはずだが、R4、R5 以降は逆に分離が悪くなっていった。

分離が良くならない理由として、溶液中の TBABr 濃度が関係しているのではないかと考えた。溶離液の TBABr 濃度と、分離が悪い図 17、図 22、図 24 の打ち込み液の TBABr 濃度は異なっており、打ち込み液の方がかなり濃い。

打ち込み溶液の TBABr 濃度について考える。溶離液 20 mM TBABr アセトン溶液で行った 1 段階目の HPLC において、約 10 分間分取した(図 16)。流速 9 mL/min なので、およそ 90 mL を分取したことになる。それを約 9 mL まで濃縮して 2 段階目の打ち込み溶液としたため、打ち込み溶液中の TBABr 濃度は 200 mM ほどになる。一方、溶離液は 20 mM TBABr アセトン溶液である。つまり、打ち込み溶液と溶離液の濃度差はおよそ 10 倍ある。濃度の濃い打ち込み溶液が濃度の薄い溶離液中に存在するとき、濃度を均一にしようと打ち込み溶液の TBABr が溶離液中へ拡散すると考えられる。リサイクルを繰り返すごとに、サンプルの周囲の環境が変化していくために、リサイクルによる効果が生じないのではないかと考えた(図 25)。

このため、1 段階目の HPLC における溶離液の TBABr 濃度を下げ、2 段階目のリサイクル実験の打ち込み試料の濃縮度合いを調節することで、環境の変化を最小限に留める試みを行った。

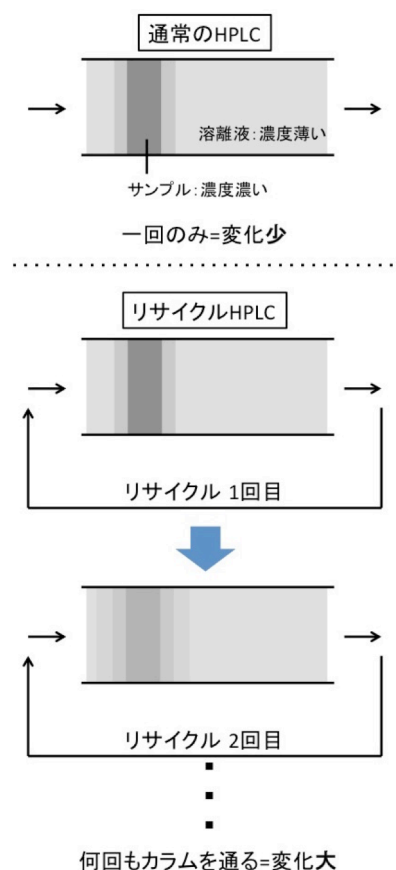


図 25 リサイクル時のサンプル周辺の TBABr 濃度の変化

TEA/アセトン混合溶媒抽出物について、溶離液の TBABr 濃度を 20 mM から 1 mM に下げて 1 段階目の HPLC を行った。HPLC クロマトグラムを図 26 に示す。比較として、20 mM TBABr アセトン溶液を用いたときの HPLC クロマトグラムを載せる。

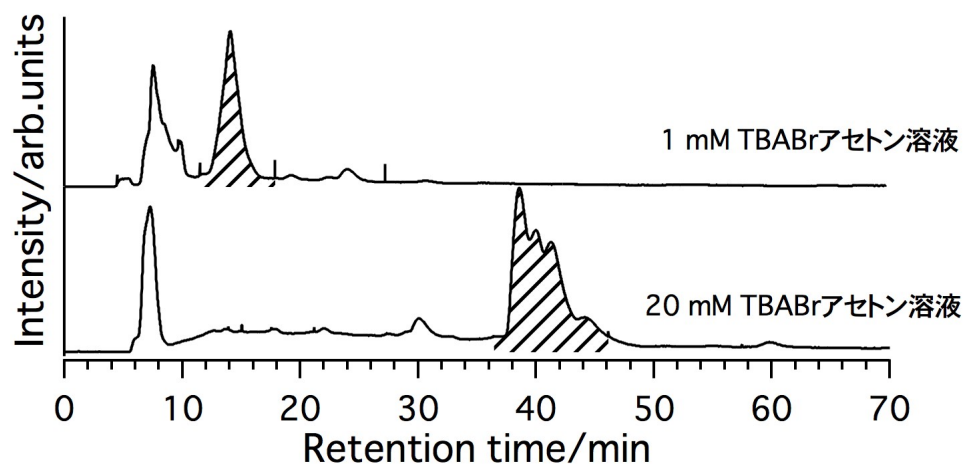


図 26 溶離液に 1 mM TBABr アセトン溶液を用いた時と  
20 mM TBABr アセトン溶液を用いた時の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep( $\phi$  20×250 mm)

溶離液: 1 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: Y 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

斜線部は同じ成分を含む分画だが、20 mM のときと比べて、1 mM では保持時間が短く、またあまり分離していないことがわかる。イオンペア試薬の濃度が高いほど保持時間が長くなり、分離が良くなるイオンペアクロマトグラフィーの特徴を良く表している。

図 26 上部(1 mM TBABr アセトン溶液)の斜線部分画を分取し、次に用いる溶離液と同じ濃度(50 mM)まで濃縮したあと、リサイクル実験を行った。HPLC クロマトグラムを図 27 に示す。

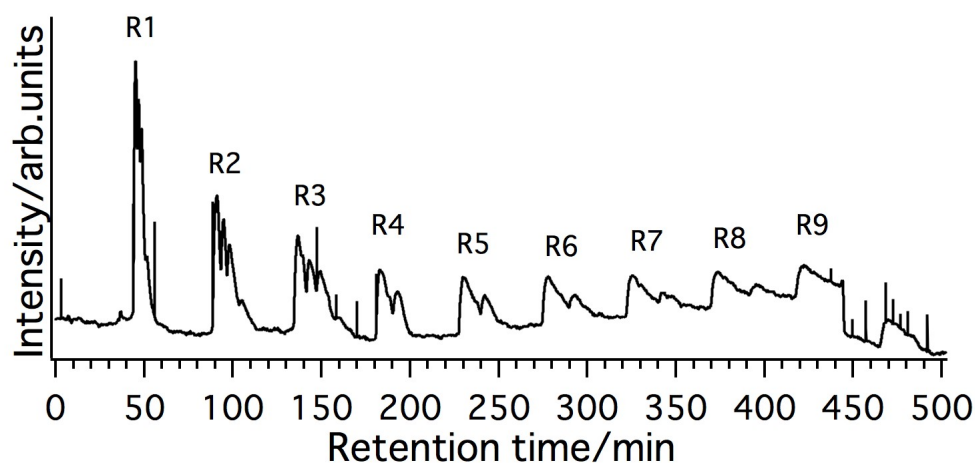


図 27 図 26 上部(1 mM TBABr アセトン溶液)の斜線部分画の  
リサイクル HPLC クロマトグラム (R : リサイクル)

カラム: Buckyprep( $\phi$  20×250 mm)

溶離液: 50 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: 図 26 斜線部分画

440 分付近の大きな落ちは、リサイクル中に徐々に上がってきていたベースラインが、リサイクルを切ったために下がったことによるものである。

9 回リサイクルを行い、10 回目に現れたピークを分取した。ピークは分離している様子がなく、 $Y_2C_{80}$  の単離には至らなかった。

ここまで、リサイクルの回数の増加や、リサイクル分取における打ち込み試料の濃度の工夫といった HPLC の条件検討を行ってきたが、単離には結びつかなかった。そこで、それ以外の条件を変えることで更なる検討を行った。検討事項は以下の通りである。

- ・ 溶離液の溶媒
- ・ イオンペア試薬の種類
- ・ イオンペア試薬の濃度
- ・ カラムの種類

検討結果について、以下に順に述べる。

### 2-2-3 溶離液の溶媒の検討

溶離液の溶媒をアセトンからアセトニトリルに変えて HPLC を行った。イオンペア試薬は変えずに TBABr を用いた。アセトニトリルを選択した理由としては、2012 年、岡田らがイオンペアクロマトグラフィーを  $[\text{Li}^+@C_{60}][\text{PF}_6]^-$  の精製に利用した際、イオンペア試薬  $\text{TBAPF}_6$  を *o*-ジクロロベンゼンとアセトニトリルの混合溶媒に溶かしたものを溶離液として用いていたからである[12]。HPLC クロマトグラムを図 28 に示す。比較として、溶離液に 20 mM TBABr アセトン溶液を用いた時の HPLC のクロマトグラムを載せた。

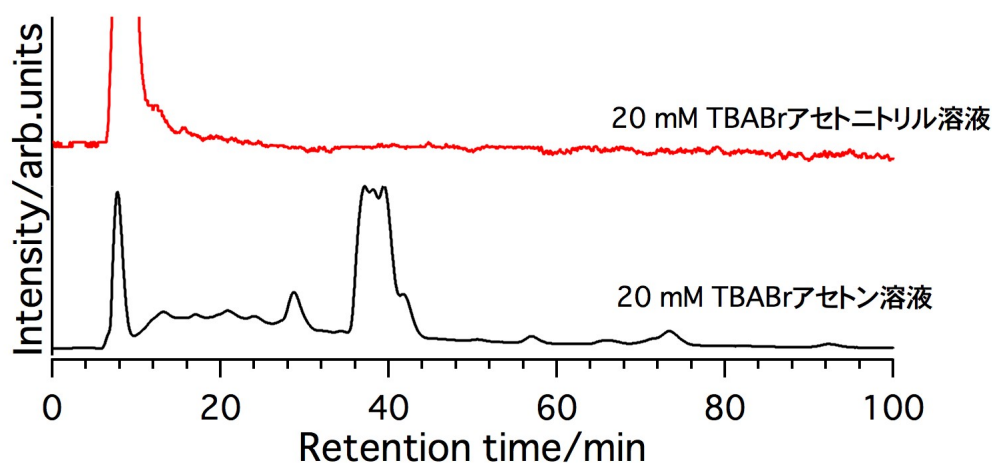


図 28 溶離液に 20 mM TBABr アセトニトリル溶液を用いた時と  
20 mM TBABr アセトン溶液を用いた時の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep( $\phi 4.6 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトニトリル溶液

流速: 0.5 mL/min

試料: Y 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

図 28 からわかるように、アセトニトリルでは、ほとんど保持がみられなかった。これは、金属内包フラーレンのアセトニトリルに対する溶解度が、アセトンと比較して高く、カラムへほとんど吸着しないためであると考えられた。

溶離液の溶媒についての検討は、ここでやめた。

## 2-2-4 イオンペア試薬の種類の検討

次にイオンペア試薬の種類について検討を行った。

アニオンの分離に用いられるイオンペア試薬としては、第四級アンモニウム塩、特にテトラブチルアンモニウム塩が良く使用されている。イオンペア試薬の濃度は通常 5 mM~20 mM 程度とされている。濃度が濃くなるほど保持時間が長くなり、分離が良くなるとされているが、濃いほどカラムの劣化が早まるため、できる限り薄い濃度を選択することが推奨されている。

イオンペア試薬の選択にあたり、ススからの抽出の際、トリエチルアミンを用いていることから、同じくエチル基を持ったテトラエチルアンモニウムブロミドを用いることを考えた。しかし、アセトンへの溶解度が低かったためカラム内での析出の危険があり、使用をやめた。そこでアルキル鎖を一つ長くしたテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)ならば、アセトンに良く溶ける TBABr にアルキル鎖の長さがより近いためにアセトンによく溶けるのではないかと考え、試してみたところ、アセトンに一定量溶かすことができた。よって、TPABr アセトン溶液を用いて HPLC 分離を行った。HPLC クロマトグラムを図 29 に示す。比較のため、TBABr アセトン溶液を用いた HPLC クロマトグラムも示した。

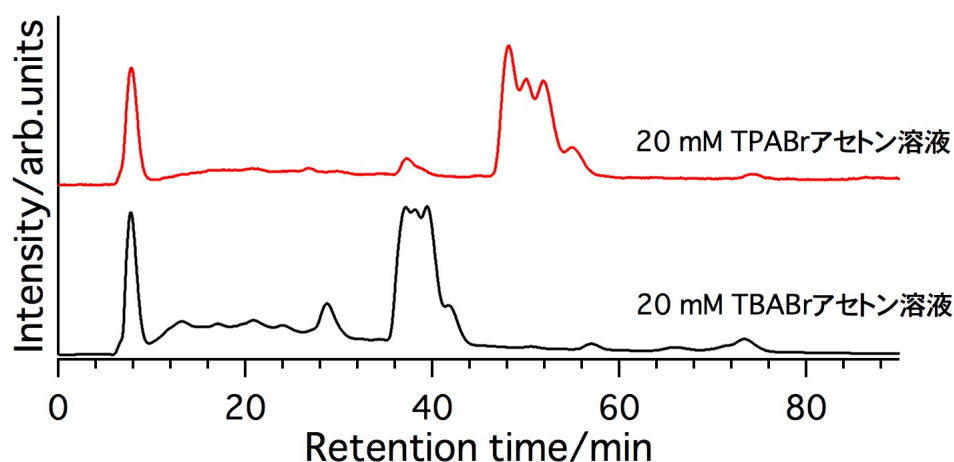


図 29 溶離液に 20 mM TPABr アセトン溶液を用いた時と  
20 mM TBABr アセトン溶液を用いた時の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep( $\phi$  4.6×250 mm)

溶離液: 20 mM TPABr アセトン溶液

流速: 0.5 mL/min

試料: Y 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

一般的に、イオンペア試薬のアルキル鎖は長くなるほど保持と分離が良くなると言われている。しかし、図 29 では、アルキル鎖の短い TPABr の方が TBABr と比べて保持と分離が良くなって

おり、一般的な傾向とは逆の現象が起きていることがわかる。

さらに分離を良くするため、濃度を 50 mM に上げた HPLC の検討を行った。比較のために TBABr アセトン溶液を用いた HPLC クロマトグラムと合わせて、図 30 に示す。

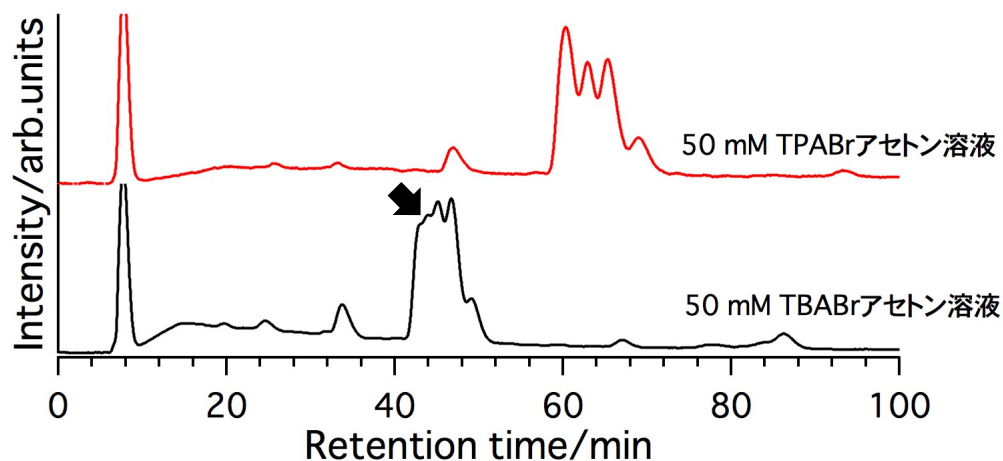


図 30 溶離液に 50 mM TPABr アセトン溶液を用いた時と  
50 mM TBABr アセトン溶液を用いた時 HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep( $\phi$  4.6 $\times$ 250 mm)

溶離液: 20 mM TPABr アセトン溶液

流速: 0.5 mL/min

試料: Y 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

TPABr アセトン溶液を用いた時の方が、TBABr アセトン溶液を用いた時よりも保持が大きくなっていることがわかる。しかし、TBABr アセトン溶液を用いた時に見られた  $Y_2C_{80}$  が含まれるメインピークの最初のピークが割れかけるという傾向(図中・黒矢印)が見られなかった。そのため、この状態でリサイクル実験を行っても TBABr アセトン溶液を用いた時と同様の結果になると判断し、イオンペア試薬の検討についてこれ以上行うことをやめた。

## 2-2-5 カラムの種類の検討

次にカラムの種類についての検討を行った。ここまでずっと用いてきた Buckyprep から、Buckyprep-M に変更し、HPLC 分離を行った。Buckyprep と Buckyprep-M の違いについて、固定相の構造をそれぞれ図 31、図 32 に示す。HPLC クロマトグラムを図 33 に示す。

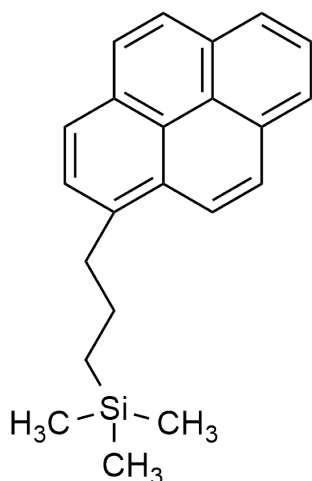


図 31 Buckyprep の固定相の構造

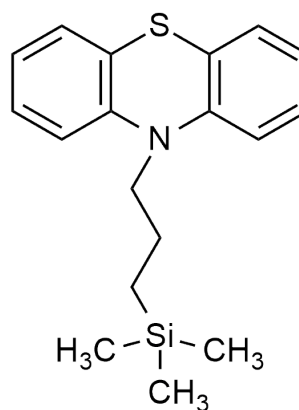


図 32 Buckyprep-M の固定相の構造

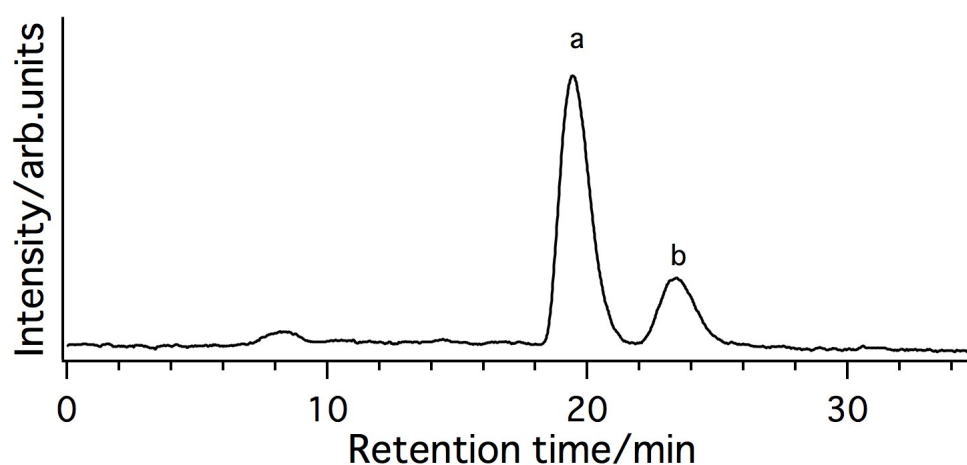


図 33 分析用 Buckyprep-M を用いた HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep-M( $\phi 4.6 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 0.5 mL/min

試料:  $\text{Y}_2\text{C}_{80}$  と  $\text{YC}_{80}$  の含まれる分画

ピークが二本にハッキリと分かれた。

この二つのピークについて分取するために、分取用 HPLC へとスケールアップした。HPLC



クロマトグラムを図 34 に示す。

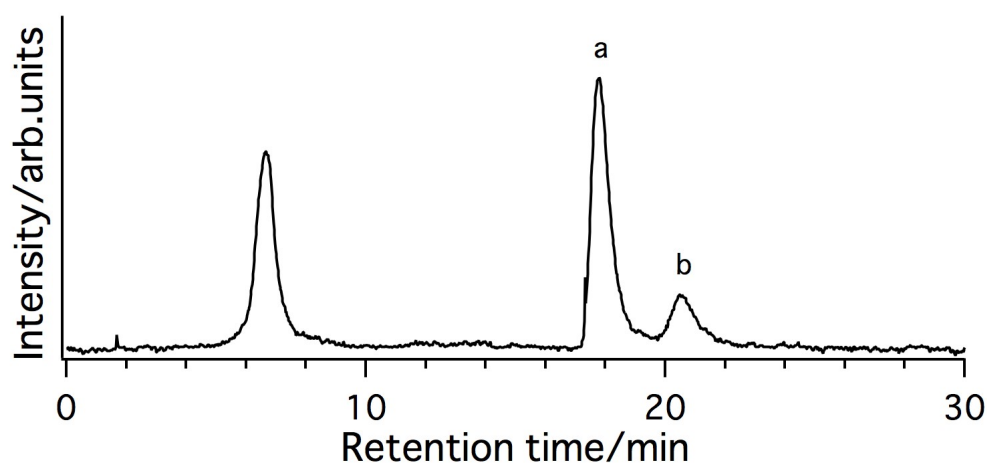


図 34 分取用 Buckyprep-M を用いた HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep-M( $\phi 10 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料:  $Y_2C_{80}$  と  $YC_{80}$  の含まれる分画

分析用と同様、二つのピークが出現した。分取を行い、分画 a、b を得た。それぞれについて質量スペクトルと吸収スペクトルを測定した。それぞれ、図 35 と図 36 に示す。

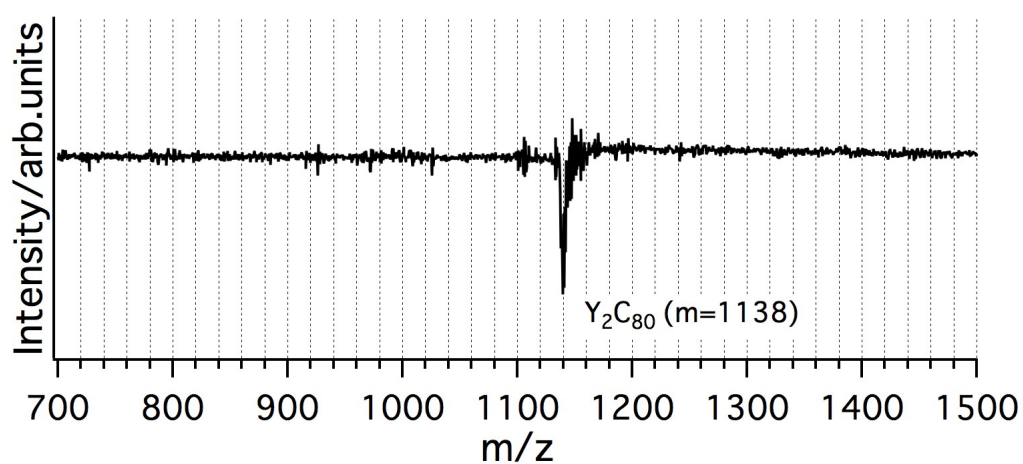


図 35 図 34 分画 a の質量スペクトル

$Y_2C_{80}$  が単離されていることが確認できる。なお、分画 b については質量スペクトルを測定したが、量の問題でピークを確認することができなかった。

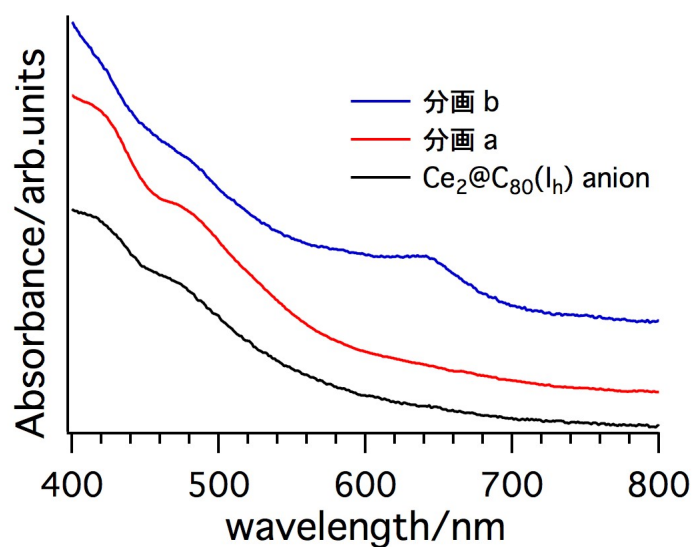


図 36 図 34 分画 a、b と  $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの吸収スペクトル

分画 a には 650 nm のブロードなピークが全く見られず、分画 b にのみ現れている。よって、予想どおりこのピークを与えるのが  $\text{YC}_{80}$  であると考えられる。また、分画 a に含まれる  $\text{Y}_2\text{C}_{80}$  の吸収スペクトルが、以前に測定された  $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンのものとよく一致していることから、この  $\text{Y}_2\text{C}_{80}$  の構造は  $\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  ケージに Y が 2 個内包された  $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  であると言える。

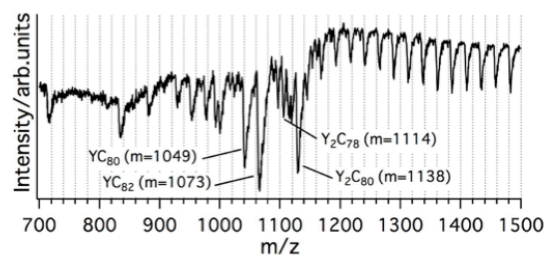
以上の結果より、 $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  を用いて開発した手法をもとに、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの単離法を開発することができた。

確立した単離の手順について以下に示す。Stage 3 では Buckyprep-M を用いて図 34 では行わなかったリサイクルを行っている。これは、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  と  $YC_{80}$  の分離を良くするためである。

## Y内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

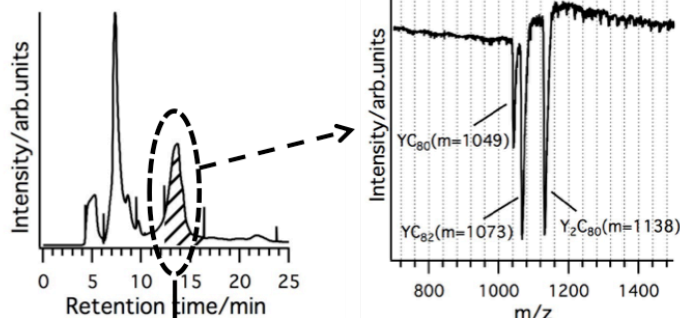
### Stage 1

カラム: Buckyprep  
溶離液: 1 mM TBABrアセトン溶液  
試料: Y金属内包フラーレンの  
TEA/アセトン混合溶媒抽出物



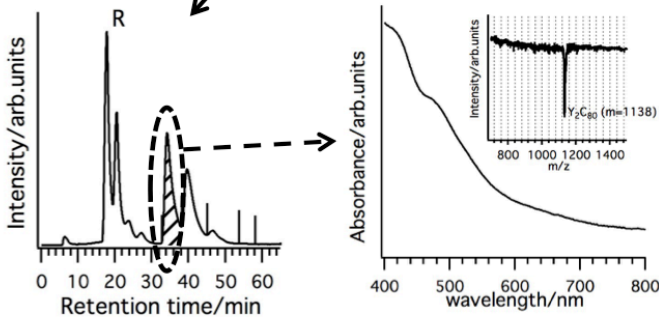
### Stage 2

カラム: Buckyprep  
溶離液: 20 mM TBABrアセトン溶液  
試料: Stage 1の斜線部分画



### Stage 3

カラム: Buckyprep-M  
溶離液: 20 mM TBABrアセトン溶液  
試料: Stage 2の斜線部分画



三段階のHPLCによって $Y_2@C_{80}(I_h)$ アニオンの単離に成功

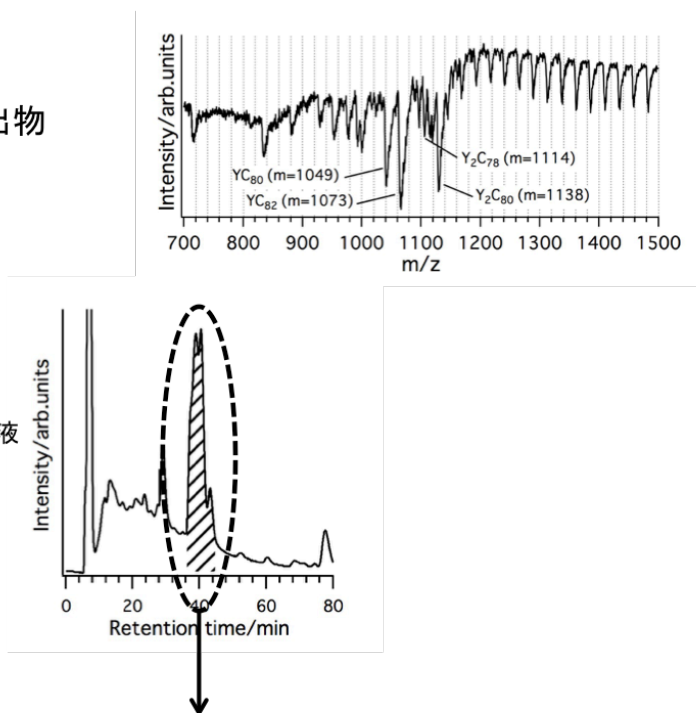
## 2-3 単離法の簡便化

2-2 で示した 3 段階の単離法について、当研究室の三谷が Gd 内包フラーレンを対象として、より使用する溶媒を少なく、簡易な手順で行える方法を開発した。Y についてもこの手法が適用できたため、その手順を以下に示す。

### Y内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

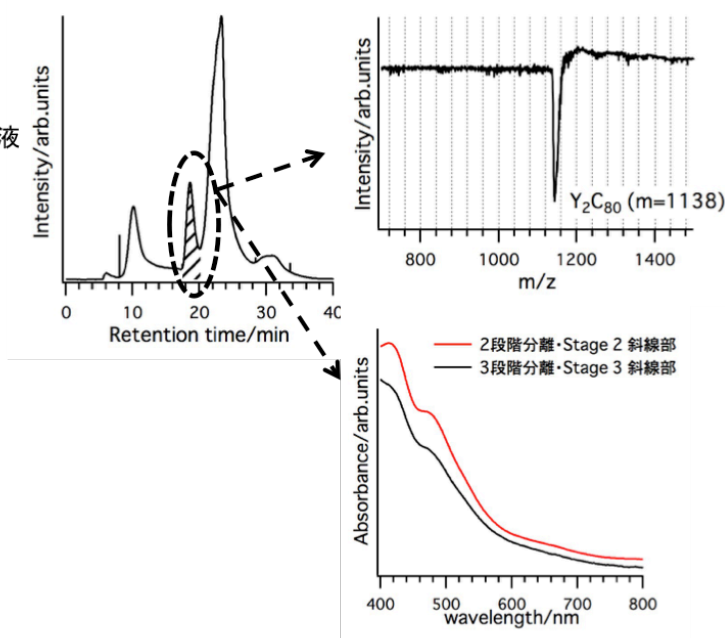
#### Stage 1

カラム: Buckyprep  
溶離液: 20 mM TBABrアセトン溶液  
試料: Y金属内包フラーレンの  
TEA/アセトン混合溶媒抽出物



#### Stage 2

カラム: Buckyprep-M  
溶離液: 20 mM TBABrアセトン溶液  
試料: Stage 1の斜線部分画



二段階のHPLCによっても $Y_2@C_{80}(I_h)$ アニオンの単離が可能

## 2-4 $Y_2@C_{80}(I_h)$

2-2 で単離に成功した  $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンについて、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、ESR スペクトル、NMR スペクトルの測定を行った。

### UV-vis-NIR 吸収スペクトル

単離した  $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの吸収スペクトルを図 37 に示す。比較のために、既に報告されている中性とアニオンの  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  吸収スペクトルも示した。 $Ce_2@C_{80}(I_h)$  アニオンは、中性の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  を電気化学的に還元して得たものである。

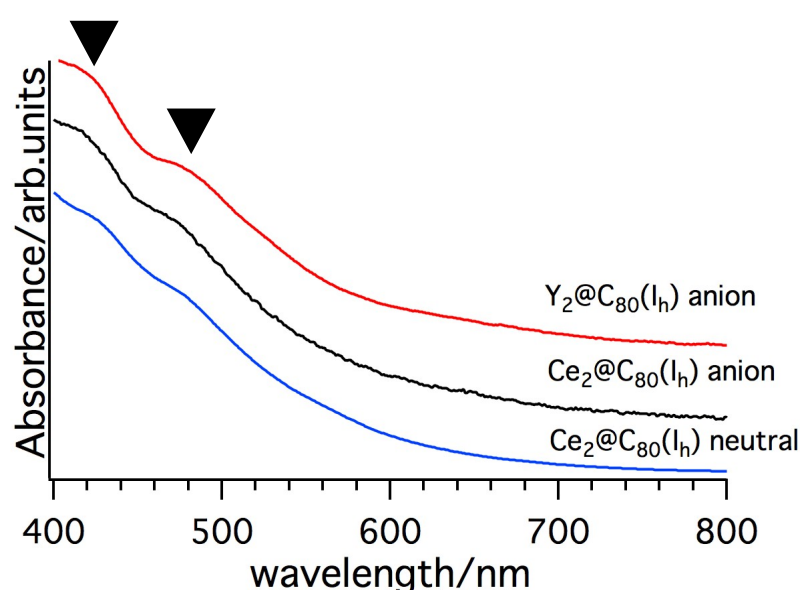


図 37  $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンと  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  アニオン・中性の吸収スペクトル

この領域における金属内包フラーレンの吸収スペクトルは、ケージの  $\pi-\pi^*$  遷移によるものである。アニオン化した際に与えられる一つの電子が主にケージ上に分布すると、中性とアニオンで吸収スペクトルの形は大きく変化する。一方、与えられた一つの電子が主に内包金属上に分布すると、ケージの電子状態にはほとんど影響がないため、吸収スペクトルの形はほとんど変化しない。

中性の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  とアニオンの  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  の吸収スペクトルを比べると、ほとんど変化がないことがわかる。このことから、 $Ce_2@C_{80}(I_h)$  はアニオン化すると、余分の電子が主に内包金属上に分布すると言える。

2-2 で触れた通り、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの吸収スペクトルと  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの吸収スペクトルを比較すると、400～500 nm の二つの肩(図中・黒三角印)が良く似ている。したがって、質量スペクトルにより  $Y_2C_{80}$  と示された金属内包フラーレンは、 $C_{80}(I_h)$  ケージに Y が 2 個内包され

た  $Y_2@C_{80}(I_h)$  であると言える。また、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンも、アニオン化した際の不対電子が内包された  $Y_2$  上に分布していると言える。

以上に述べた、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオン、 $Ce_2@C_{80}(I_h)$  アニオン、中性の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$ 、の電子状態の関係を図 38 に模式的に示す。

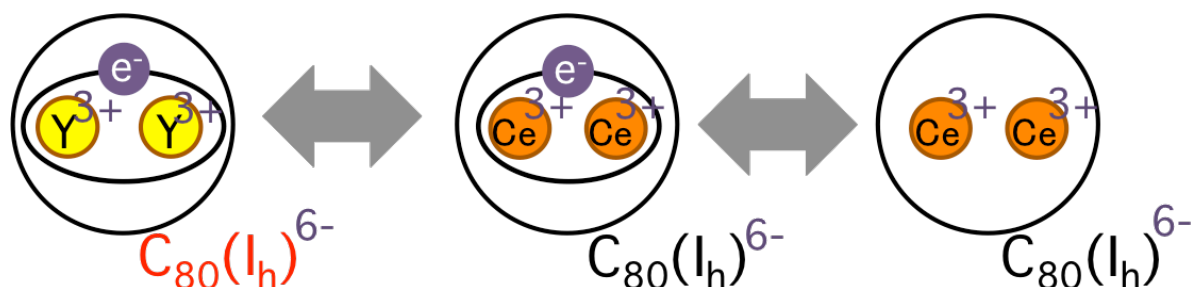


図 38  $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオン、 $Ce_2@C_{80}(I_h)$  アニオン、  
中性の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$  の電子状態の模式図

## ESR スペクトル

$Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの室温における ESR スペクトルを図 39 に、比較のため、図 40 に  $Y_2@C_{79}N[5]$ 、図 41 に  $Y@C_{82}[13]$  の ESR スペクトルを、それぞれの ESR パラメーターを表 3 に示す。 $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの溶媒はアセトンであり、通常、室温ではアセトンの誘電損失によって ESR スペクトルを測定しづらい。今回はサンプルの TBABr 濃度を飽和するまで上げること  
で粘度を高くし、誘電損失を少し抑えられたため、測定に成功した。

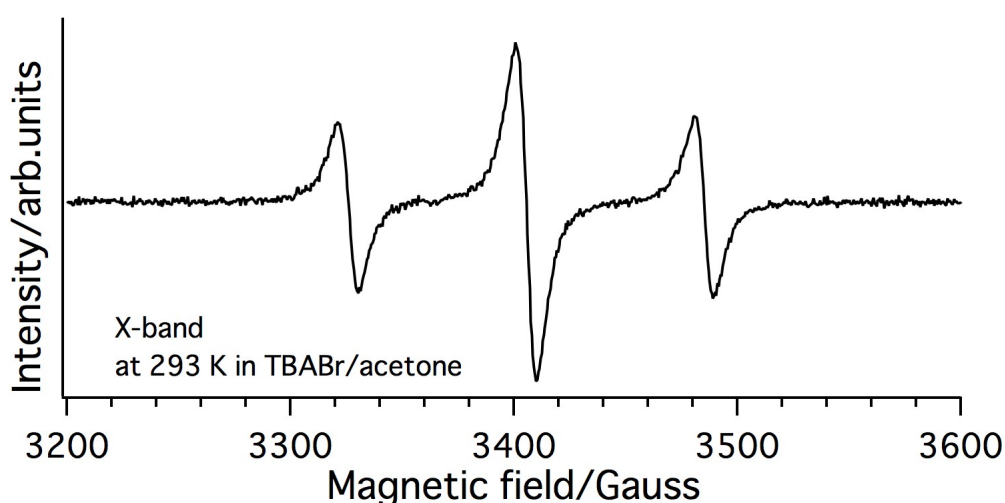


図 39  $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオンの ESR スペクトル(293 K)



図 40  $\text{Y}_2\text{@C}_{79}\text{N}$  の ESR スペクトル  
(298 K、トルエン中) [5]

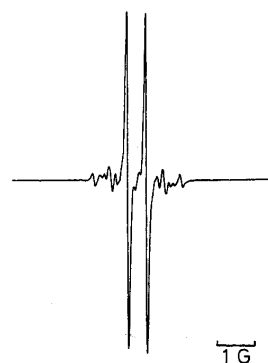


Figure 1. EPR spectrum of the isolated  $\text{Y@C}_{82}$  in toluene.

図 41  $\text{Y@C}_{82}$  の ESR スペクトル  
(RT、トルエン中) [13]

表 3 ESR パラメーター

	g	A (G)
$\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$	1.97	79.6
$\text{Y}_2\text{@C}_{79}\text{N}$ [5]	1.97	81.2
$\text{Y@C}_{82}$ [13]	2.00	0.49

$\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンのスペクトルパターンは、二つの Y(核スピン  $I=1/2$ )に由来する強度比 1:2:1 の三つのピークから構成される。このことから、内包される二つの Y は等価であり、不対電子が均等に分布していることがわかる。これは  $\text{Y}_2\text{@C}_{79}\text{N}$  のスペクトル(図 40)とよく似ている。

超微細結合定数 A は等方的な成分と異方的な成分から構成される。室温の溶液の ESR において、異方的な成分は分子の運動によって時間平均されるため、等方的な成分のみが観測される。等方的な成分を与えるのはフェルミ接触相互作用であり、これは電子スピンと核スピンの間の相互作用である。この相互作用の大きさが A の大きさに対応し、原子核上に存在する電子スピン密度に比例する。よって、この A の大きさから不対電子の分布が、ケージに内包された金属ダイマー上とケージのどちらにあるかがわかる。

$\text{Y@C}_{82}$ の ESR スペクトル(図 41)では、一つの Y との相互作用による 2 本のピークが観測され、表 3 の通り A が非常に小さい。このことから、核スピンを持つ Y 上の電子スピン密度が小さい、つまり、不対電子は内包金属上ではなく主に  $\text{C}_{82}$  ケージ上に分布していると言える。これと比較すると、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオン、 $\text{Y}_2\text{@C}_{79}\text{N}$  の A は約 200 倍であり、不対電子は主に内包された  $\text{Y}_2$  上に分布していることがわかる。また、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンと  $\text{Y}_2\text{@C}_{79}\text{N}$  の A を比較すると、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンの値が 1.6 G、つまり 2%ほど小さいことから、Y<sub>2</sub>上に分布する不対電子は  $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンの方がわずかに少ないと言える。

$Y_2@C_{80}(I_h)$ アニオンの 4 K におけるスペクトルと、シミュレーションの結果を図 42 に、パルス測定 of the spectrum and simulation results are shown in Figure 43, and Table 4 shows the ESR parameters.

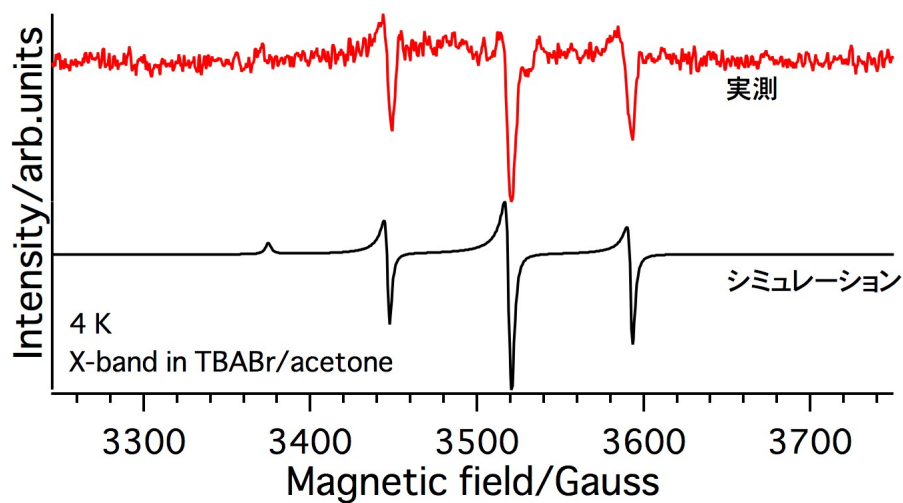


図 42  $Y_2@C_{80}(I_h)$  の ESR の実測とシミュレーション(4 K)

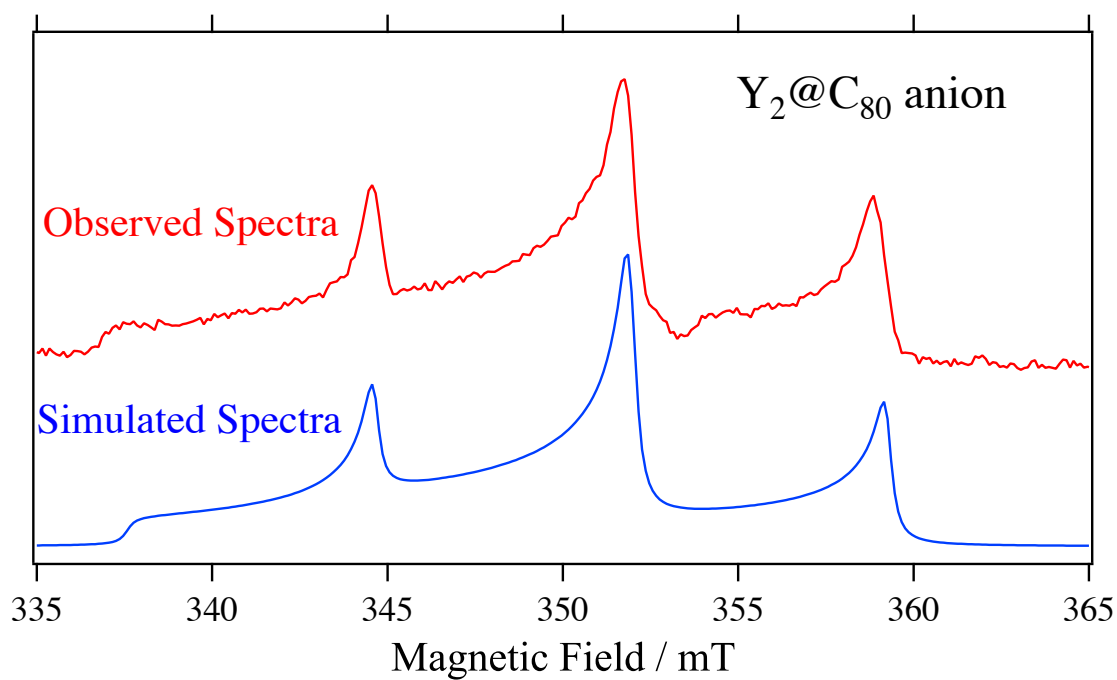


図 43  $Y_2@C_{80}(I_h)$  の ESEFS 測定結果とシミュレーション(4 K)

表 4 ESR パラメーター

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}(G)$	$A_{\parallel}(G)$
$Y_2@C_{80}(I_h)$ 4 K	1.97	2.01	71.6	73.1



温度を下げるために溶媒であるアセトンが凍り、 $\text{Y}_2\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンの運動が止まったことで、室温では見えなかった異方性のピークが見えるようになった。非等方的な線形と、3380 G 付近のピークは、異方性によるものである。また、シミュレーションは実測のスペクトルをよく再現している。A の等方成分は、 $(A_{\perp} + A_{\parallel})/3$  で表され、計算すると 72.1 G である。この A の等方成分を 293 K で測定した時の値(79.6 G)と比較すると、4 K の方が 10%ほど小さいことがわかる。これは、温度を下げることで  $\text{Y}_2$  上の不対電子が少なくなるということを表しているが、理由についてはわかっていない。

## NMR スペクトル

$\text{Y}_2\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンの  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行うにあたり、シグナルの強度を大きくするために、 $^{13}\text{C}$  の含有量が 5%の炭素粉末を用いて試料を作成した。

測定は以下に示す条件で行った。得られた NMR スペクトルを図 44 に示す。

測定装置: Bruker AVANCE III HD (クライオプローブ付き)

測定周波数: 150 MHz

溶媒: TBABr アセトン溶液

測定温度: 303 K、283 K

ロック試薬: アセトン- $\text{d}_6$

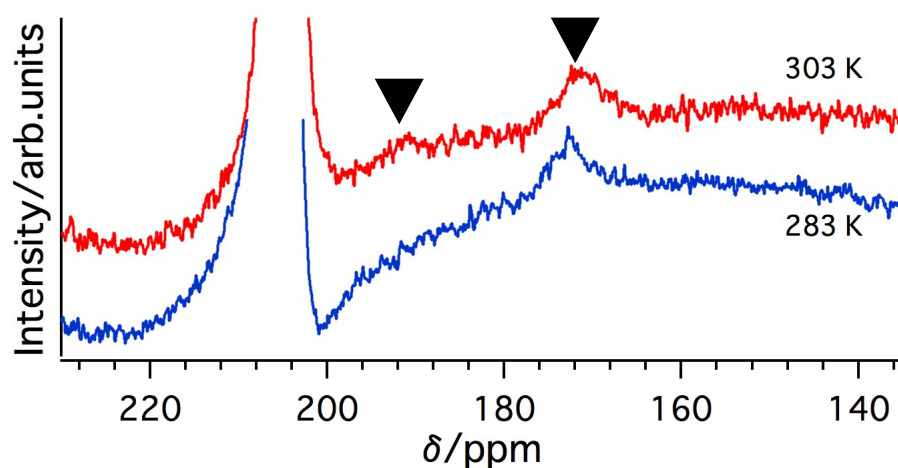


図 44  $\text{Y}_2\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンの 303 K および 283 K における NMR スペクトル

303 K のスペクトルにブロードなピークが 2 本確認された(図中・黒三角印)。 $\text{Y}_2\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ については  $\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ 由来の強度比 1:3 の 2 本のピークが得られることが予想され、それに実験結果は一致しているように見える。しかし、実際のピークは非常にブロードなため、1 本のピークのみではなく、複数本のピークが合わさったピークを見ている可能性がある。そのため、実際のピークの

本数のみからケージの構造を決定することは難しい。一方で、吸収スペクトルの比較からケージの構造がほぼ間違いなく  $C_{80}(I_h)$  であると考えられるため、この 2 本のピークが  $C_{80}(I_h)$  由来のものであると考えて良いと思われる。ピークのブロードニングは常磁性緩和のためと考えられる。

303 K から 283 K への温度変化に伴い、ピークが低磁場シフトしている。この原因として、内包された  $Y_2$  上の不対電子が作り出す磁場の擬コンタクトシフトによるものなどが考えられるが、詳細についてはわかっていない。

### 第3章 単離法の新奇金属内包フラーレン探索への応用

#### 3-1 研究背景

金属内包フラーレンをススから直接アニオンで抽出し、アニオンのまま単離する手法を開発したことで、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ 以外の金属内包フラーレンについても、これまでに見つかっていないものを発見できる可能性が示された。そこで、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ 以外の新奇二核 Y 内包フラーレンを探索することとした。それに加えて、 $C_{80}(I_h)$ には内包されないと考えられてきた金属の中でも、Y と同じく 3+で閉殻になる Sc、Lu をターゲットとして新奇二核金属内包フラーレンを探索した(表 5)。なお、La はこれまでに  $La_2@C_{80}(I_h)$ が見つかった金属であるため除いた。ターゲットにした金属の周期表における位置を図 45 に示す。

表 5 Sc、Y、Lu の電子配置

元素	電子配置
Sc	[Ne] (3d) <sup>1</sup> (4s) <sup>2</sup>
Y	[Kr] (4d) <sup>1</sup> (5s) <sup>2</sup>
Lu	[Xe] (4f) <sup>14</sup> (5d) <sup>1</sup> (6s) <sup>2</sup>

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		Uuo

*ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図 45 ターゲットにした金属(オレンジ: Sc、Y、Lu)

### 3-2 $Y_2@C_{78}(D_{3h})$

$C_{78}(D_{3h})$  ケージ(図 46)に M が 2 個内包された  $M_2@C_{78}(D_{3h})$  については、 $La_2@C_{78}(D_{3h})$ [14]と  $Ce_2@C_{78}(D_{3h})$ [15]がよく知られているが、その他の金属を内包したもの、例えば  $Y_2@C_{78}(D_{3h})$  のようなものは、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ と同様に存在しないと考えられてきた。しかしながら、Y 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物の質量スペクトル(図 47)に、 $Y_2C_{78}$  のピークを発見したため、これについての単離を行うこととした。

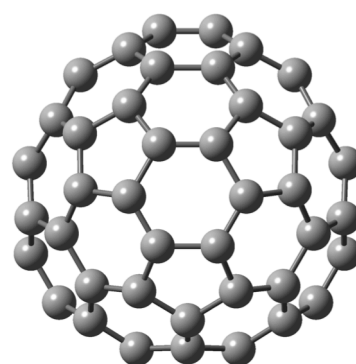


図 46  $C_{78}(D_{3h})$  ケージ

以下に HPLC による単離の手順と、得られた  $Y_2@C_{78}(D_{3h})$  についての質量スペクトル、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、ESR スペクトルを示す。

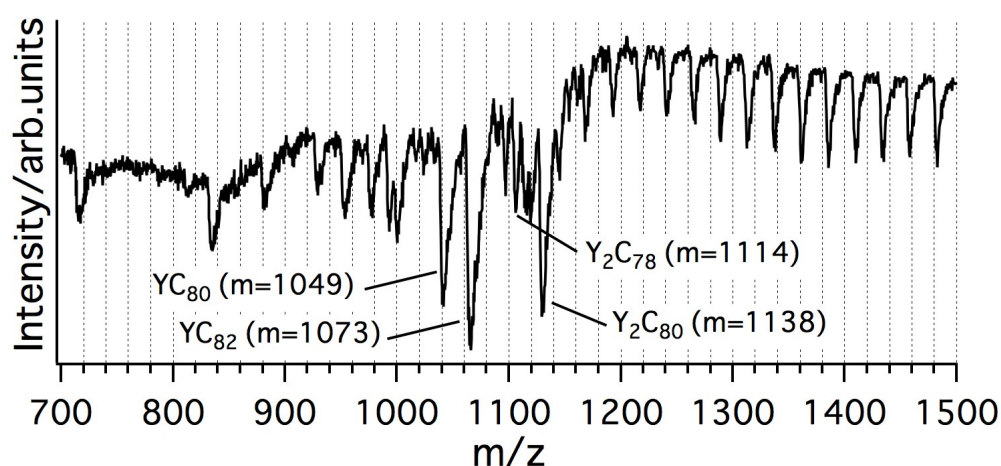


図 47 TEA/アセトン混合溶媒抽出物の質量スペクトル

## HPLC による単離

$\text{Y}_2\text{C}_{78}(\text{D}_{3\text{h}})$  は 3 段階の HPLC によって単離された。1 段階目の HPLC クロマトグラムを図 48 に示す。

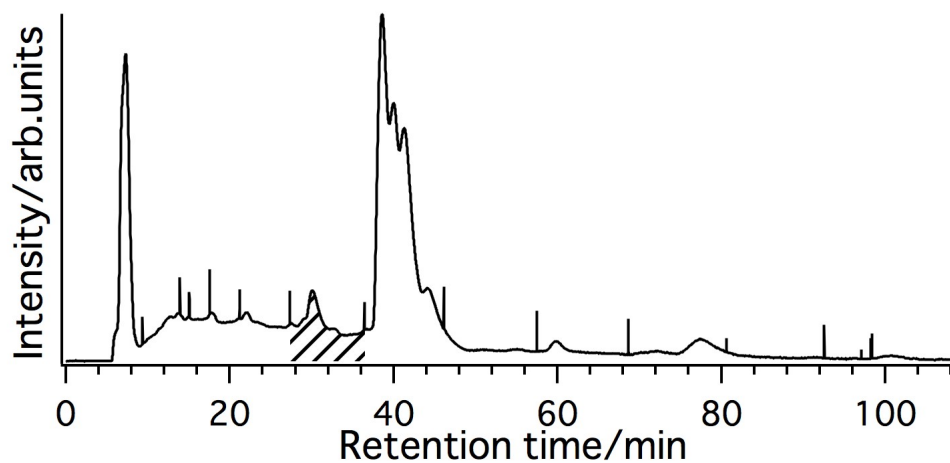


図 48  $\text{Y}_2\text{C}_{78}(\text{D}_{3\text{h}})$  分離 1 段階目の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep( $\phi 20 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: Y 金属内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

図 48 斜線部を分取し、濃縮した後、カラムを Buckyprep-M に変更して 2 段階目の HPLC を行った。HPLC クロマトグラムを図 49 に示す。

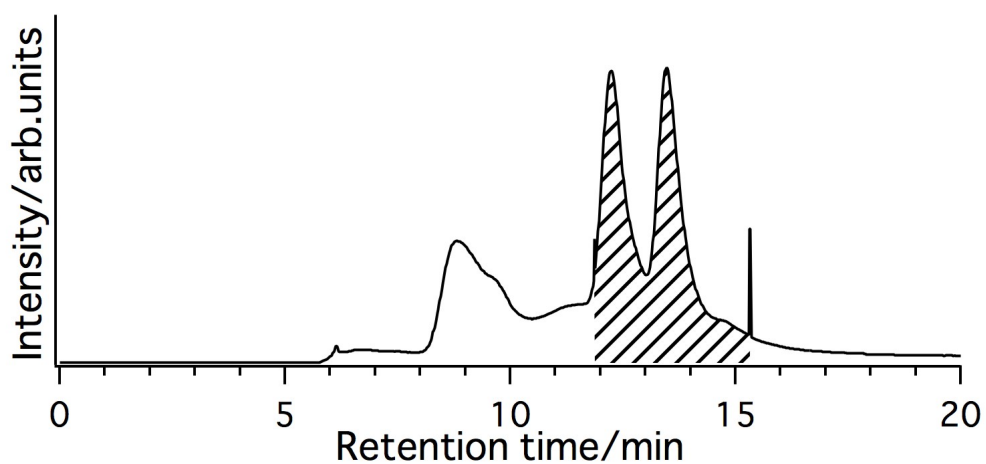


図 49  $Y_2@C_{78}(D_{3h})$ 分離 2 段階目の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep-M( $\phi 10 \times 250$  mm)

溶離液: 1 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 48 斜線部分画

図 49 斜線部を分取した。二つのピークに割れていたため、それぞれについて分取を行うために 3 段階目の HPLC を行った。HPLC クロマトグラムを図 50 に示す。

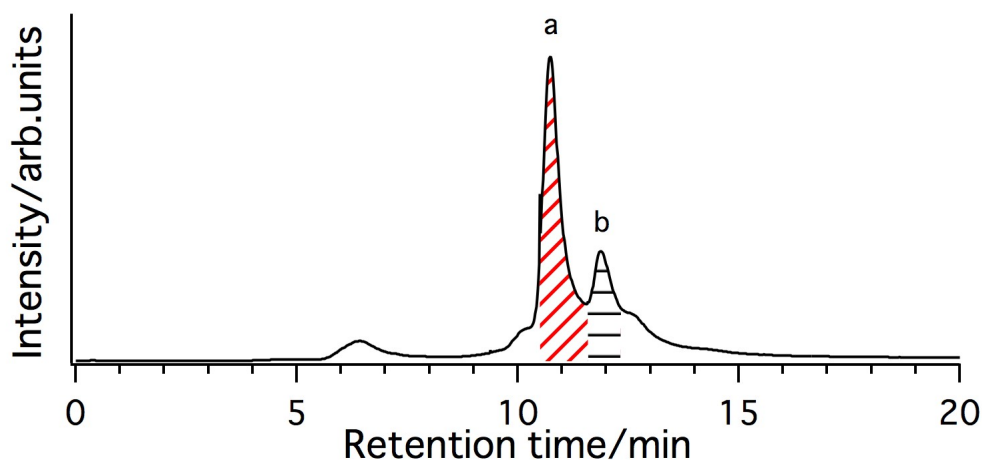


図 50  $Y_2@C_{78}(D_{3h})$ 分離 3 段階目の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep-M( $\phi 10 \times 250$  mm)

溶離液: 1 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 49 斜線部分画

図 50 中 a、b の二ヶ所で分取し、分画 a は質量スペクトルと吸収スペクトルを、分画 b は質

量スペクトルを測定した。

## 質量スペクトル

図 50 分画 a、b の質量スペクトルを図 51 に示す。

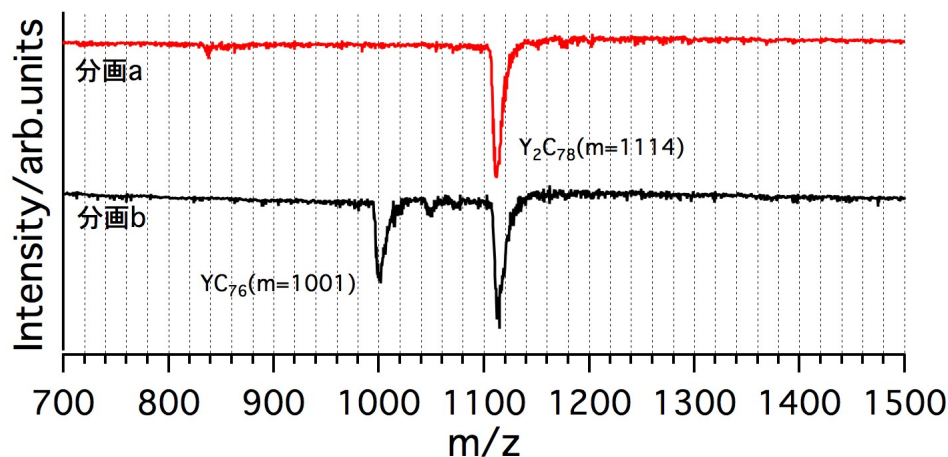


図 51 図 50 分画 a、b の質量スペクトル

分画 a に  $Y_2C_{78}$  が単離された。分画 b には  $Y_2C_{78}$  の他に  $YC_{76}$  が存在している。図 50 のクロマトグラムから、分画 b のピークは  $YC_{76}$  によるものと考えられる。これらのピークはリサイクルを行うことで、2 段階目の HPLC で単離可能と思われる。つまり、今回の実験では 3 段階で  $Y_2C_{78}$  の単離を行ったが、実質的には 2 段階で十分に単離可能だということである。

分離 2 段階目(図 49)の時点では、 $Y_2C_{78}$  と  $YC_{76}$  のピークが同じくらいの大きさだが、分離 3 段階目(図 50)では  $YC_{76}$  のピークが大幅に小さくなっている。2 段階目と 3 段階目の間は 1 週間弱ほど空いており、 $YC_{76}$  は  $Y_2C_{78}$  に比べて不安定であると推定される。

## UV-vis-NIR 吸収スペクトル

図 50 分画 a について、吸収スペクトルを図 52 に示す。比較のため、1 段階目斜線部分画(図 48)、中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトルも示す。

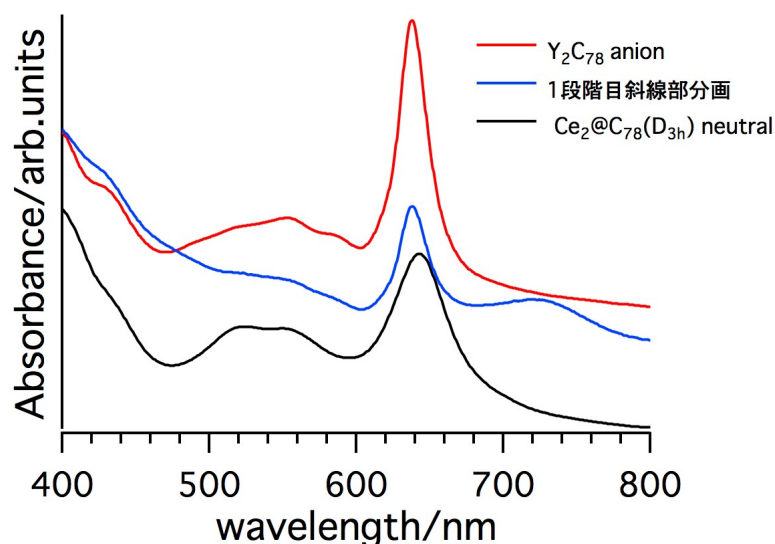


図 52  $\text{Y}_2\text{C}_{78}$  アニオン(図 50 分画 a)、1 段階目斜線部分画(図 48)、中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトル

図 50 分画 a に単離された  $\text{Y}_2\text{C}_{78}$  アニオンと、中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトルの形がほぼ一致していることから、 $\text{Y}_2\text{C}_{78}$  は  $\text{Y}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  であり、 $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  と同様に、アニオン化した際に得られる不対電子はケージ上ではなく、内包された  $\text{Y}_2$  上に主に存在していると考えられる。また、1 段階目斜線部分画では、720 nm 付近にブロードなピークが見られるが、この成分が 3 段階目の HPLC 後、単離された  $\text{Y}_2\text{C}_{78}$  アニオンの吸収スペクトルには見られなくなっている。この成分は  $\text{YC}_{76}$  由来であると考えられる。

なお、 $\text{Y}_2\text{C}_{78}$  アニオンの構造決定は、 $\text{Y}_2\text{C}_{78}$  アニオンと中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトルの比較によるものであり、中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  をアニオン化した時、同じような吸収スペクトルが得られるとは確定されていない。アニオンの  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトルを得て、それを中性のものと比較した上で  $\text{Y}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンと比較しなければ、 $\text{Y}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンの  $\text{D}_{3h}$  という対称性が完全には保証されない。しかし、吸収スペクトルの一致度の高さから、ほぼ  $\text{Y}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  であると言って良いと考える。そして、 $\text{Y}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンと中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトルがほぼ同じであることから、 $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の中性とアニオンも、同じような吸収スペクトルであることが示唆される。



## ESR スペクトル

$Y_2@C_{78}(D_{3h})$ アニオンの ESR スペクトルを図 53 に示す。比較のために  $Y_2@C_{80}(I_h)$ アニオンの ESR スペクトルを示す。また、パルス測定の結果とシミュレーションを図 54 に、ESR パラメーターを表 6 に示す。

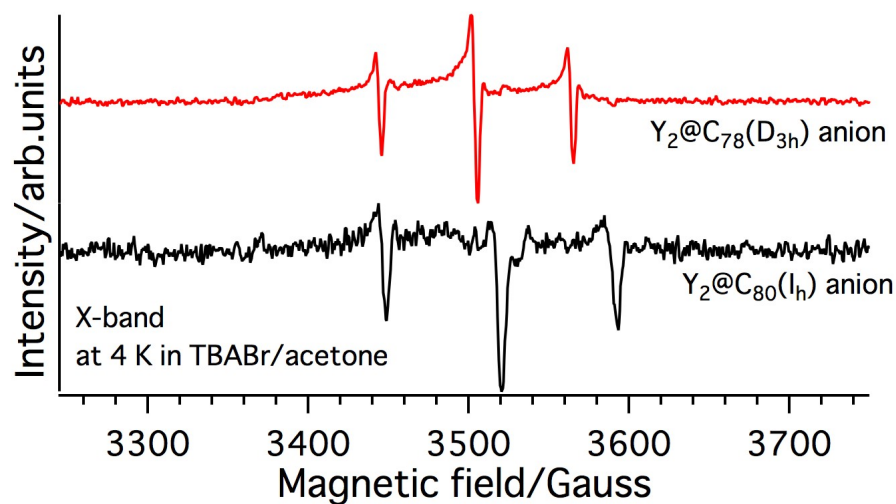


図 53  $Y_2@C_{78}(D_{3h})$ と  $Y_2@C_{80}(I_h)$ の ESR スペクトル(4 K)

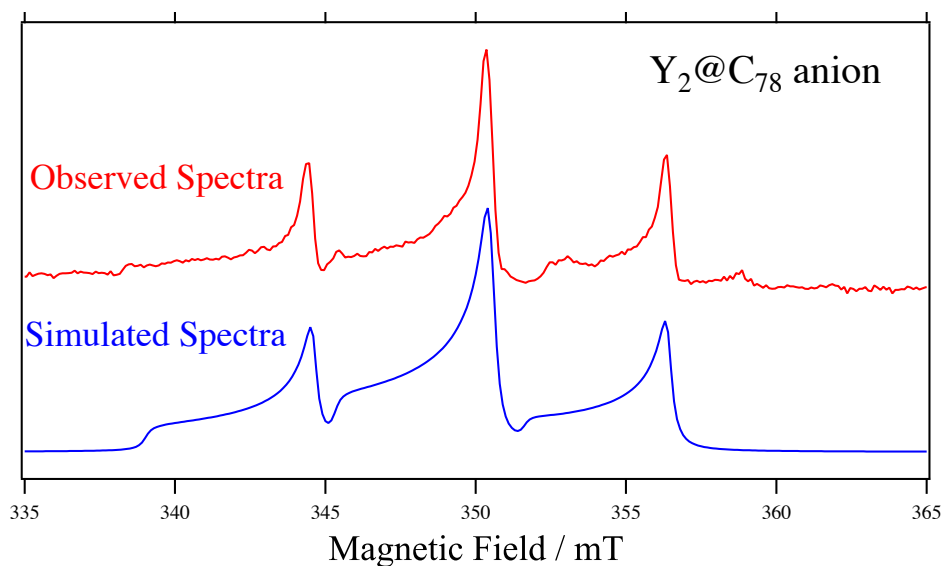


図 54  $Y_2@C_{78}(D_{3h})$ の ESEFS 測定結果とシミュレーション(4 K)

表 6 ESR パラメーター

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}(\text{G})$	$A_{\parallel}(\text{G})$
$\text{Y}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$	1.98	2.01	59.0	63.0
$\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$	1.97	2.01	71.6	73.1

$\text{Y}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ アニオンの ESR スペクトルは、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンと非常によく似た強度比 1:2:1 の三つのピークから構成される。このことから、内包された二つの Y が等価であり、Y ダイマーは( $\text{D}_{3h}$ )ケージの 3 回軸上に存在していると考えられる。パルス測定のスเปクトルから、CW 測定のスぺクトルではわかりにくい 3390 G (339 mT) 付近の異方性のピークが見て取れる。 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンと同様、大きな A の値から、アニオン化した際の電子が内包された  $\text{Y}_2$  上に主に分布していると言える。 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンの時と同様に A の等方成分を計算すると 60.3 G となる。これは、 $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオンの値(72.1 G)と比べて約 16%小さいことから、 $\text{Y}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ アニオンの方が、 $\text{Y}_2$  上に分布する不対電子密度が小さいことがわかる。

### 3-3 Sc 内包フラーレン

#### 3-3-1 Sc 内包フラーレンについての研究背景

Sc 内包フラーレンは、以前からよく研究されている金属内包フラーレンである。Sc は 1 個や 2 個のみではなく、3 個や 4 個と多数内包されることが知られており、特殊な金属である。単核のものより、複核のものが生成されやすく、これまでも様々な Sc 内包フラーレンが発見されてきた。しかし、 $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}$ については 2004 年、Wang らが 3 つの  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  の単離に成功し、そのうちのひとつについて、溶出時間から  $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ ではないかと推測していたが、構造がはっきりと決定されたわけではない[16]。本研究では、 $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ をはじめとした新奇二核 Sc 内包フラーレンについて探索した。

#### 3-3-2 Sc 内包フラーレンの合成

グラファイトと酸化スカンジウム( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )を、原子数比が  $\text{Sc}:\text{C} = 4:96$  になるよう混合した(他の金属では原子数比  $\text{M}:\text{C} = 2:98$  であった。Sc における  $\text{M}:\text{C}=2:98$  の場合については、3-3-6 で示す)。その後 2-1 と同様の手順でロッドを作成し、He 圧 500 Torr、電流 60 A でアーク放電を行い、Sc 内包フラーレンを含むススを得た。2-1 と同様の手順で還流抽出、2 段階ろ過、溶媒の置き換えを行った。

#### 3-3-3 HPLC による分離

Sc 内包フラーレンについて、HPLC による分離を行った。HPLC クロマトグラムを図 55 に示す。

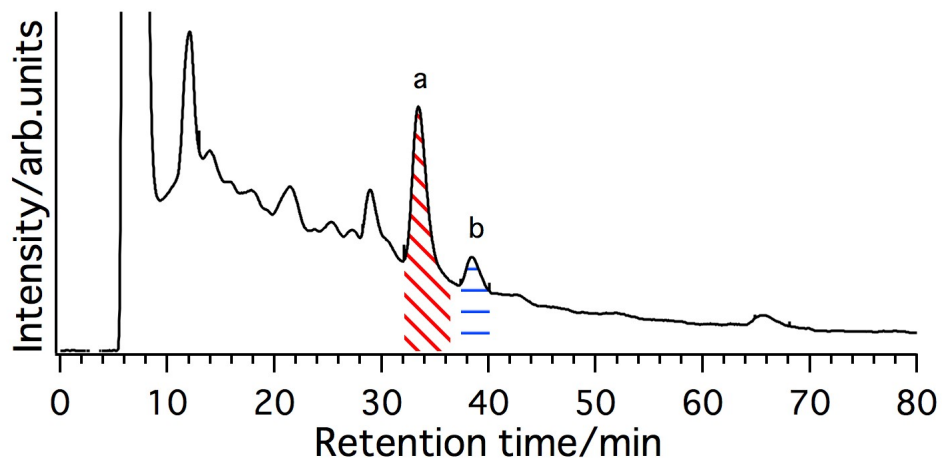


図 55 TEA/アセトン混合溶媒抽出物の HPLC クロマトグラム

カラム: Buckyprep( $\phi 20 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: Sc 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

図 55 中の a、b を分取し、分画 a、b の質量スペクトルを測定した(図 56)。分画 a には  $\text{Sc}_2\text{C}_{76}$  と  $\text{Sc}_2\text{C}_{78}$  が含まれており、分画 b には  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  が単離されていることがわかる。Y 内包フラーレンにおける  $\text{Y}@\text{C}_{82}$  のような、Sc が一つしか入っていないフラーレンは見当たらなかった。また、Y の時は  $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  の単離のために 2 段階以上の HPLC が必要だったが、 $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  は 1 段階で単離することができた。

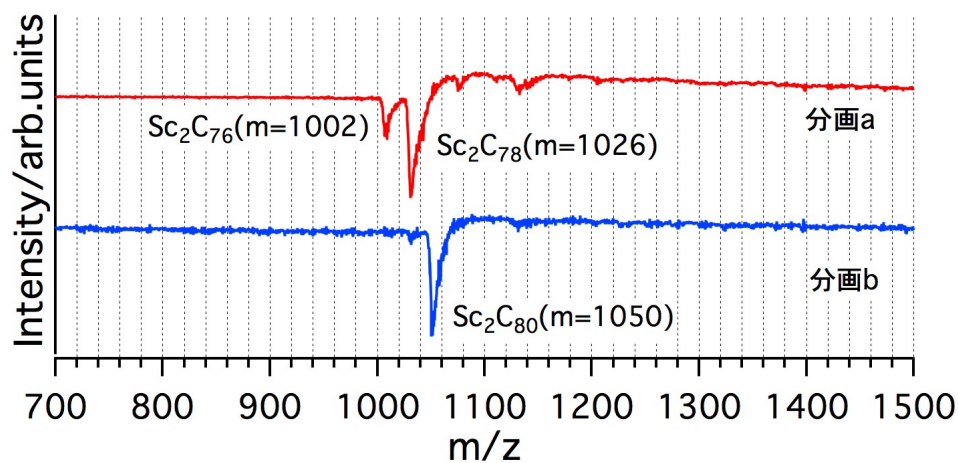


図 56 図 55 各分画の質量スペクトル

分画 a、b について、吸収スペクトル、ESR スペクトルの測定を行った。

### 3-3-4 $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$

3-3-3 で示したように、 $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  を単離することができた(図 55 分画 b)。この  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  について UV-vis-NIR 吸収スペクトル、ESR スペクトルの測定を行った。

#### UV-vis-NIR 吸収スペクトル

単離した  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオンの吸収スペクトルを図 57 に示す。比較のため、 $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンと  $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの吸収スペクトルも示した。

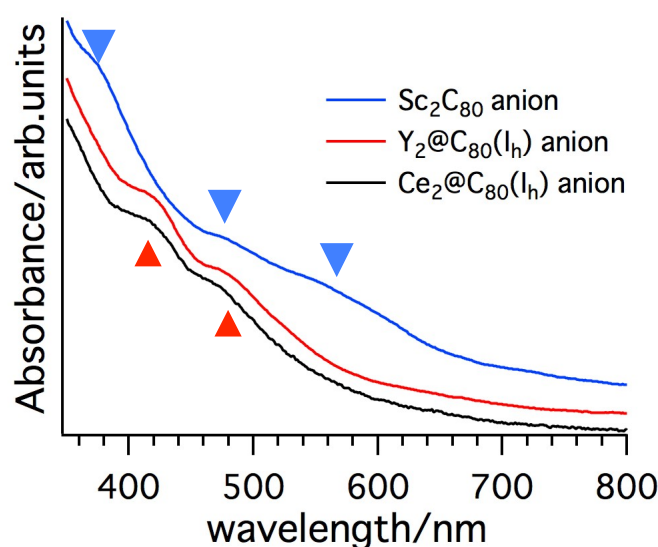


図 57  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオン(図 55 分画 b)、 $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオン、 $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの吸収スペクトル

$\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの場合と同様に、吸収スペクトルの比較からケージの構造決定を試みた。しかし、 $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオンの吸収スペクトルには、今までの  $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオン( $\text{M}=\text{Ce}, \text{Y}$ )の吸収スペクトルの、400～500 nm に現れる特徴的な二つの肩(図中・赤三角印)は見られず、380 nm、480 nm、580 nm 付近に三つのなだらかな肩が見られた(図中・青三角印)。そのため、今回単離した  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオンが  $\text{Sc}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンであるとは断定できなかった。

$\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオンと  $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオン( $\text{M}=\text{Ce}, \text{Y}$ )の吸収スペクトルが似ていない理由として、大きく二つのことが考えられる。一つ目は  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオンのケージが  $\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  ケージではないことである。この場合、他の対称性の  $\text{C}_{80}$  ケージであること、あるいは、カーバイドタイプの  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}$  であることが可能性として考えられる。二つ目は、 $\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  ケージに内包されているが、他の  $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンとは電子状態が違うという可能性である。この範囲の吸収スペクトルはケージの電子状態に左右されるため、同じ  $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンでも、電子状態が異なれば、違っ

た吸収スペクトルが得られる。

二つ目の可能性に関してさらに議論する。 $\text{Sc}$  はフラーレンに内包されると、電子が 3 個フラーレンへ移動すると考えられているが、 $\text{M@C}_{82}$  において、 $\text{Sc@C}_{82}$  はどちらかという 2 個電子が移動するタイプの  $\text{M@C}_{82}$  と同じような吸収スペクトルを示す[17]。これについて、 $\text{Sc}$  がフラーレンに内包され、電荷移動するときに、電子が 3 個完全に移動しきらずに  $\text{Sc}^{2.5+}$  という半端な電子状態をとっているために、3 個電子が移動するタイプのものとは違った吸収スペクトルを示すのではないか、ということが考えられた。同様のことが  $\text{M}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  においても起きているとすると、この  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  が  $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  である可能性はある。また、最近の  $\text{M}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  についての理論計算[18]より、 $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンは他の  $\text{M}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンとは異なる吸収スペクトルを示す可能性が示されている。

## ESR スペクトル

$\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオンの ESR スペクトルを図 58 に示す。比較のため、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  [19] の ESR スペクトルを図 59 に示した。

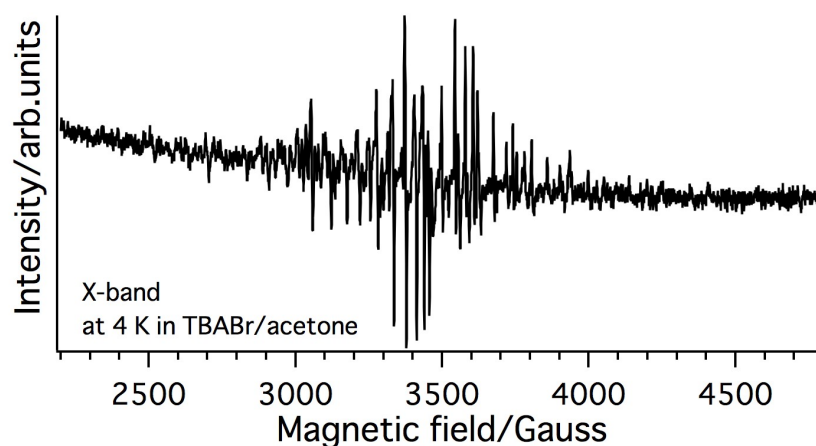


図 58  $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  の ESR スペクトル

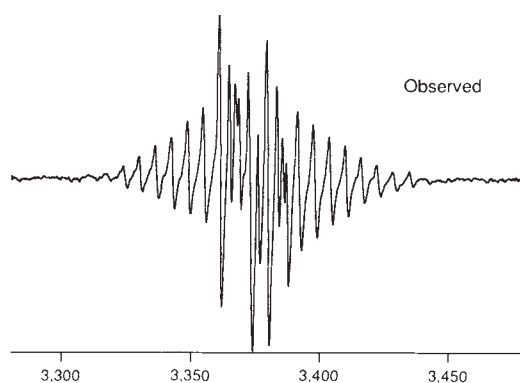


図 59  $\text{Sc}_3\text{C}_{82}(\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))$  の ESR スペクトル[19] (横軸は Gauss)

低温の  $\text{Y}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  アニオンの場合のように、溶媒であるアセトンが凍っているために異方的なピークが現れており、今後、シミュレーションで  $g$  や  $A$  を求める予定である。 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  の ESR スペクトルと比較すると、 $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$  は 3300 G～3450 G の約 150 G という狭い範囲にピークが出ていることに対し、 $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  アニオンは 2500 G～4400 G 付近までの約 1900 G という広範囲にピークが出ている。このことから、不対電子はケージ内の Sc ダイマー上に主に分布していると考えられる。

### 3-3-5 Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub>、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> 混合物

図 55 分画 a に分離された Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub>、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> は、HPLC による単離を試みたが、それぞれに分けることはできなかった。そのため、Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub>、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> 混合物の吸収スペクトルを測定し、比較として Ce<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)の吸収スペクトルと共に示した(図 60)。

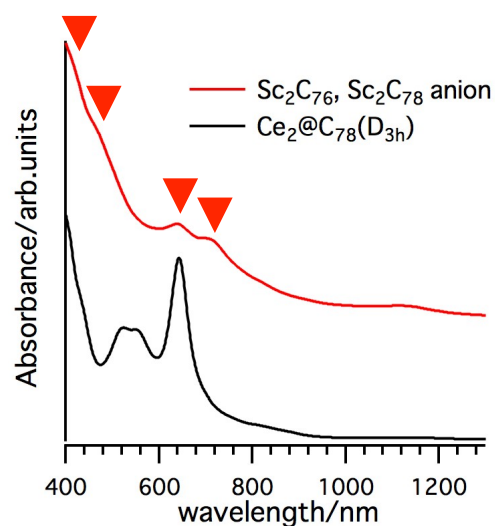


図 60 Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub>、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> 混合物と Ce<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)の吸収スペクトル

Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub>、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> の吸収スペクトルは、400～500 nm 付近と 610～720 nm 付近に、それぞれ二つの肩を持つ(図中・赤三角印)。Ce<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)とはかなり異なる形状をしていることから、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> は Sc<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)ではない別の C<sub>78</sub> ケージを持つ可能性が考えられる。また、分離の過程で Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub> と共に溶出してくることから、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> は Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub> と同じ C<sub>76</sub> ケージを持つ Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>76</sub> である可能性もある。

Sc<sub>2</sub>C<sub>76</sub>、Sc<sub>2</sub>C<sub>78</sub> 混合物の拡大図を La<sub>2</sub>@C<sub>76</sub>(C<sub>s</sub>)[20]の吸収スペクトルのトレースとともに図 61 に示す。



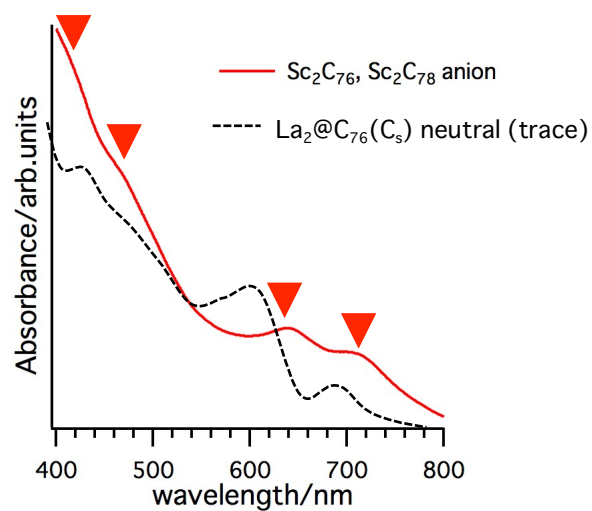


図 61  $\text{Sc}_2\text{C}_{76}$ 、 $\text{Sc}_2\text{C}_{78}$  混合物と中性の  $\text{La}_2@\text{C}_{76}(\text{C}_8)$  の  
吸収スペクトル拡大図(400～800 nm)

$\text{La}_2@\text{C}_{76}(\text{C}_8)$  の吸収スペクトルと比較すると、400 nm 付近の肩と、600～700 nm 付近の肩の形が、幅やピークの強度に少し違いはあるが全体の形状としては似ており、有力な候補であると考えられる。

### 3-3-6 原子数比の異なる Sc/C 混合ロッドでアーク放電した結果の比較

アーク放電を行うためのロッドを作る際、金属と炭素の比を他の金属の場合と異なる 4:96 にして作ってしまった。このままでは、原子数比 2:98 で放電している他の金属と直接比較できないため、原子数比 2:98 の Sc/C 混合ロッドを作成し、アーク放電を行いススを得た。抽出物についての HPLC クロマトグラムを図 62 に示す。比較として、原子数比 4:96 の場合の HPLC クロマトグラムを載せる。

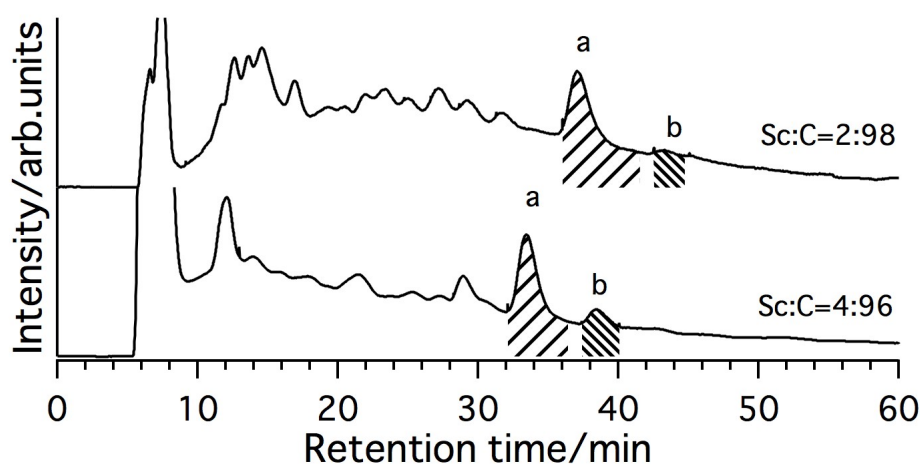


図 62 原子数比が異なる Sc 内包フラーレン混合溶媒抽出物の HPLC クロマトグラムの比較

カラム: Buckyprep( $\phi 20 \times 250$  mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: Sc 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

10 分から 30 分ほどに現れる空フラーレンの溶出挙動が異なり、原子数比 2:98 の場合の分画 a、b 共に溶出時間が遅くなっている。また、原子数比 2:98 の場合の分画 b( $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  の含まれる分画)のピークが原子数比 4:96 の場合と比べて小さい。

各分画の質量スペクトルの原子数比 2:98 の場合と原子数比 4:96 の場合の比較をそれぞれ図 63、図 64 に示す。

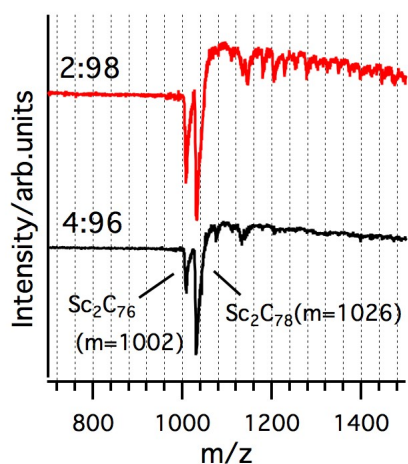


図 63 図 62 分画 a の質量  
スペクトルの比較

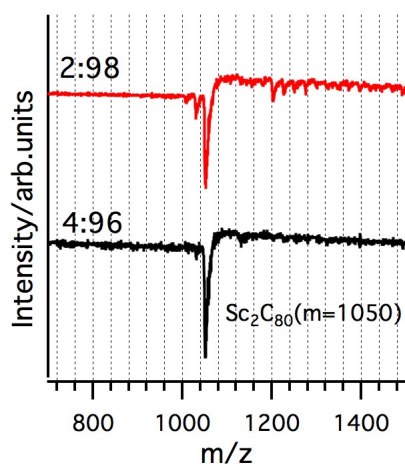


図 64 図 62 分画 b の質量  
スペクトルの比較

原子数比 2:98 の場合は空フラーレンが少し目立つが、原子数比 4:96 の場合と同じ Sc 内包フラーレンが含まれていることがわかる。分画 a、b は原子数比 2:98 の場合と 4:96 の場合で溶出時間が 5 分ほど異なっているが、含まれている成分に違いはないということである。イオンペアクロマトグラフィーでは、全く同じ条件で実験を行っても、同じ成分の溶出時間が数分異なることがある。例として、図 65 に全く同じ条件で 2 回行った HPLC クロマトグラムを示す。

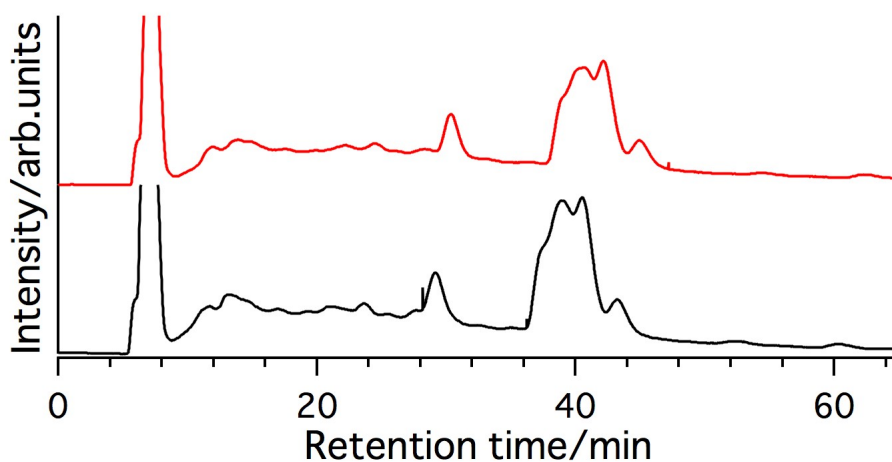


図 65 イオンペアクロマトグラフィーの溶出時間のズレ

カラム: Buckyprep( $\phi$  20×250 mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: Y 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

上下のクロマトグラムで、溶出時間が数分異なっていることがわかる。したがって、Sc の場合の溶出時間の違いは、イオンペアクロマトグラフィーの性質によるものだと言える。

### 3-4 Lu 内包フラーレン

#### 3-4-1 Lu 内包フラーレンについての研究背景

Lu 内包フラーレンについては、 $\text{Lu@C}_{82}$ [21]や  $\text{Lu}_2\text{@C}_{76}$ [22]といった単核や二核金属内包フラーレンの他、S や N など、金属以外の原子と共に内包されることが多い。本研究では、Sc と同様に  $\text{Lu}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ をはじめとした新奇二核 Lu 内包フラーレンについて探索した。

#### 3-4-2 Lu 内包フラーレンの合成

グラファイトと酸化ルテチウム ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) を、原子数比が  $\text{Lu}:\text{C} = 2:98$  になるよう混合し、2-1 と同様の手順でロッドを作成し、He 圧 500 Torr、電流 60 A でアーク放電を行い、Lu 内包フラーレンを含むススを得た。得られたススに対して 2-1 と同様の手順で還流抽出、2 段階ろ過、溶媒の置き換えを行った。

#### 3-4-3 HPLC による分離

Lu 内包フラーレンについて、HPLC による分離を行った。分離過程が複雑なため、流れをまとめたチャートを図 66 に示す。

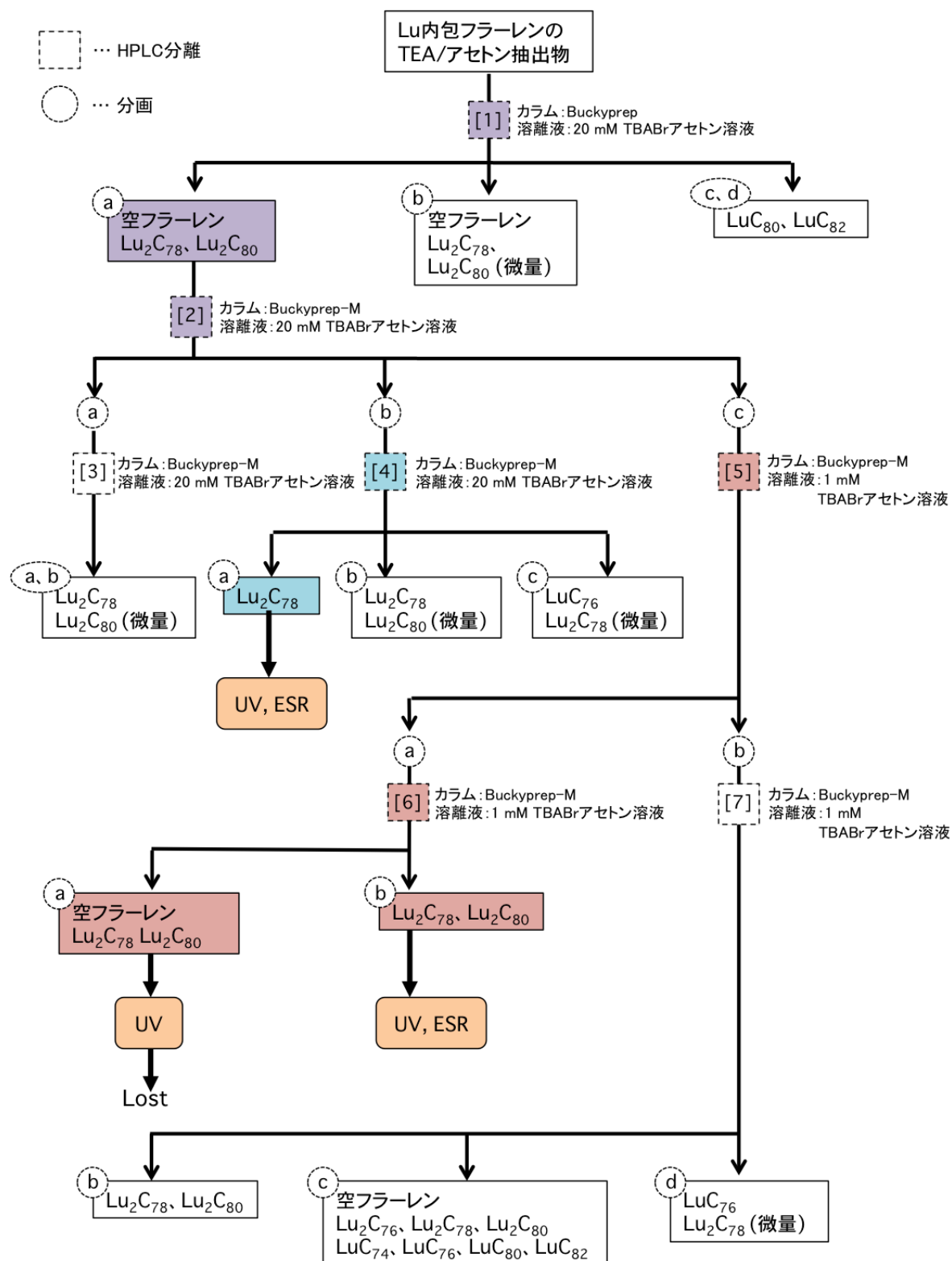


図 66 Lu 内包フラーレン分離チャート

TEA/アセトン混合溶媒抽出物に対しての HPLC クロマトグラムを図 67 に示す(チャート[1])。

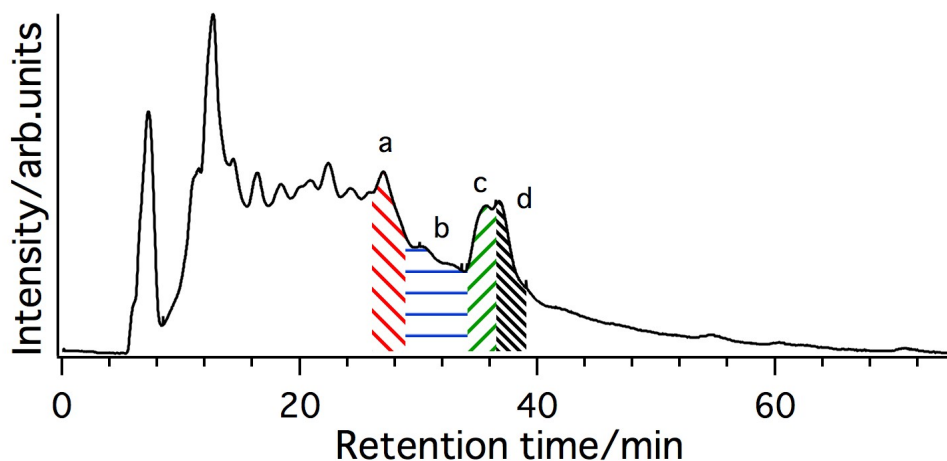


図 67 TEA/アセトン混合溶媒抽出物の HPLC クロマトグラム(チャート[1])

カラム: Buckyprep( $\phi$  20×250 mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 9 mL/min

試料: Lu 内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物

図 67 中の a、b、c、d の四ヶ所を分取した。それぞれの分画について質量スペクトルを測定した(図 68)。

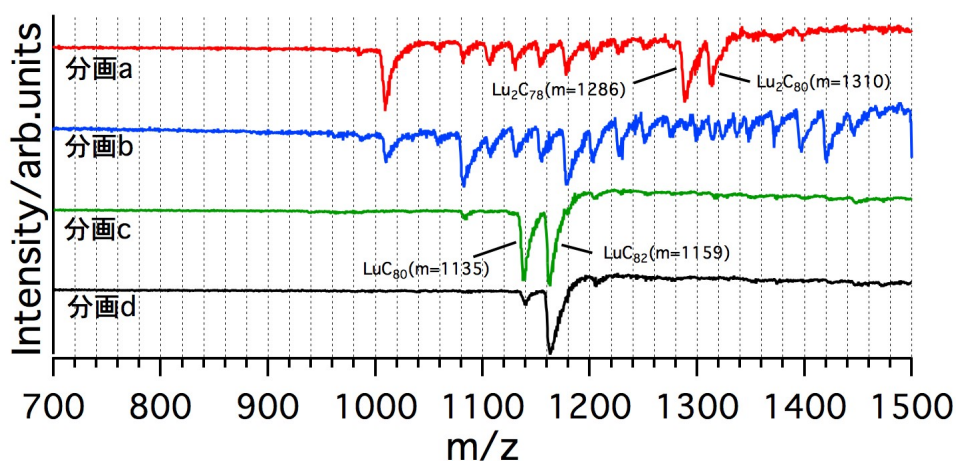


図 68 図 67 各分画の質量スペクトル

Y や Sc の保持時間から考えると、 $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  は  $\text{LuC}_{80}$  や  $\text{LuC}_{82}$  が含まれる分画 c にあると予想されたが、実際は分画 c に  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  はなく、分画 a に  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が存在していることがわかる。よって、この分画 a についてさらなる分離を試み、カラムを変えた HPLC を行った(チャート[2])。HPLC クロマトグラムを図 69 に示す。

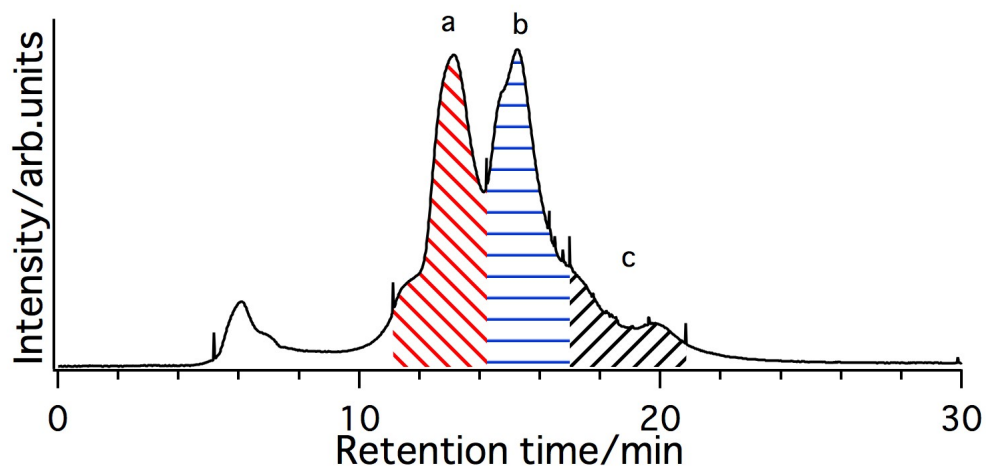


図 69 図 67 分画 a の HPLC クロマトグラム(チャート[2])

カラム: Buckyprep-M( $\phi$  10×250 mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 67 分画 a

図 69 中の a、b、c の三ヶ所を分取した。図 67 分画 a の質量スペクトル(図 68)から  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が主成分であると考え、ピークが大きい分画 a、b に  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が含まれるとして、それぞれの分画について HPLC 分離を行った。

図 69 分画 a の HPLC クロマトグラムを図 70 に示す(チャート[3])。

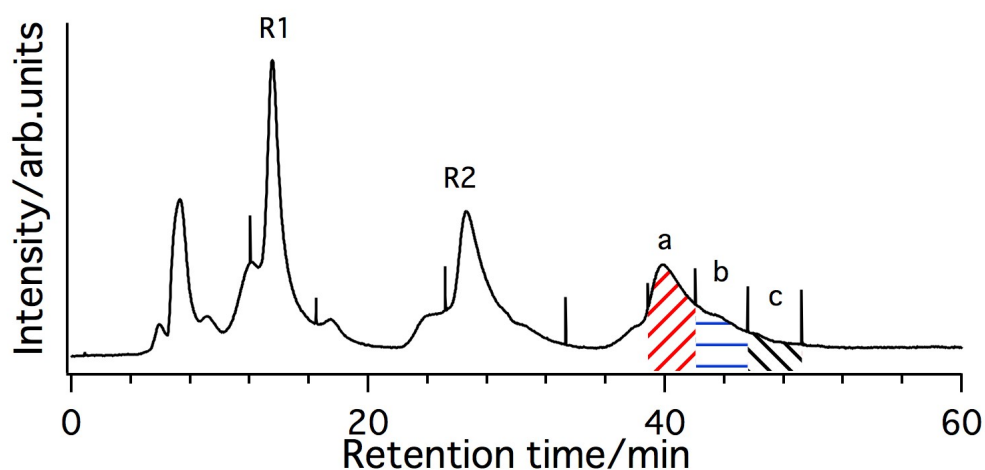


図 70 図 69 分画 a の HPLC クロマトグラム(チャート[3])

カラム: Buckyprep-M( $\phi$  10×250 mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 69 分画 a

2 回リサイクルを行い、3 回目のピークについて a、b、c の三ヶ所を分取し、各分画の質量スペクトルを測定した(図 71)。分画 c は濃度が足りず測定できなかった。分画 a、b 共に主な成分は  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  であり、 $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が微量に含まれていた。

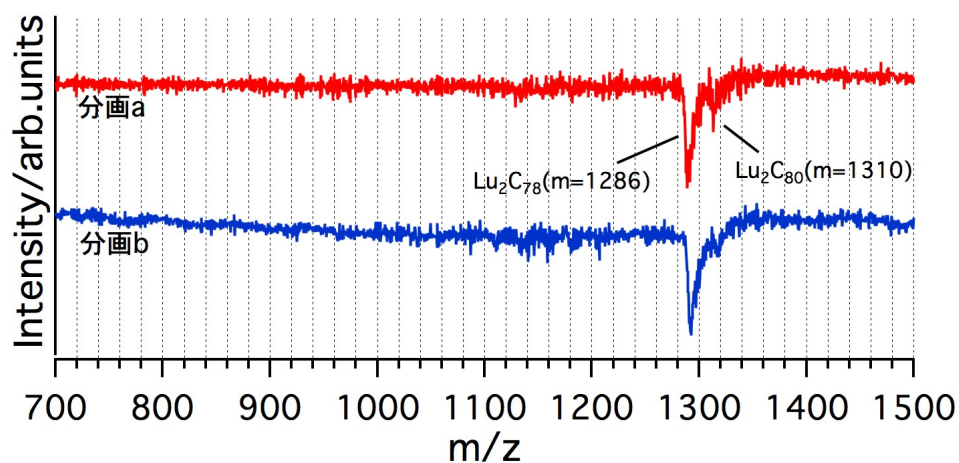


図 71 図 70 分画 a、b の質量スペクトル



図 69 分画 b の HPLC クロマトグラムを図 72 に示す(チャート[4])。

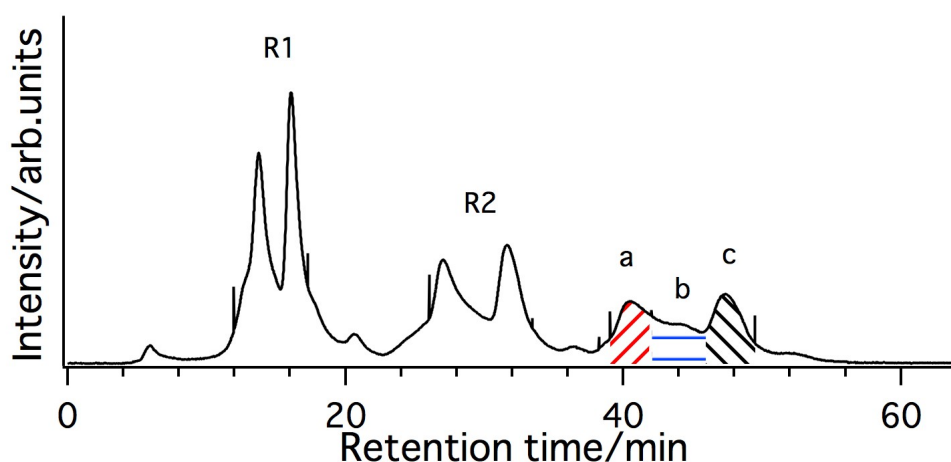


図 72 図 69 分画 b の HPLC クロマトグラム(チャート[4])

カラム: Buckyprep-M( $\phi$  10×250 mm)

溶離液: 20 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 69 分画 b

2 回リサイクルを行い、3 回目のピークについて a、b、c の三ヶ所を分取した。各分画の質量スペクトルを測定した(図 73)。Lu<sub>2</sub>C<sub>78</sub> が分画 a に単離された。分画 b にも Lu<sub>2</sub>C<sub>78</sub> が含まれているが、微量の Lu<sub>2</sub>C<sub>80</sub> が存在しているため、単離としなかった。また、分画 c には LuC<sub>76</sub> と微量の Lu<sub>2</sub>C<sub>78</sub> が得られた。

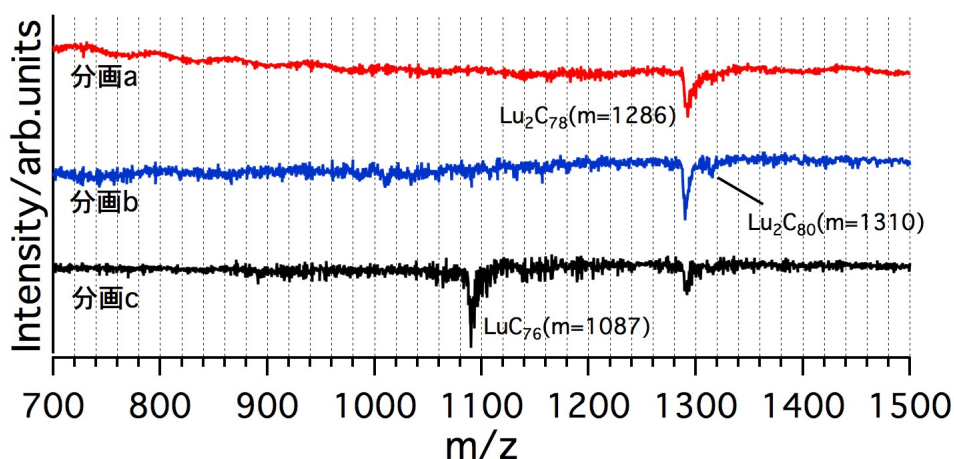


図 73 図 72 各分画の質量スペクトル

図 69 の大きなピーク二つ(分画 a、b)について HPLC を行ったが、図 68 分画 a の質量スペクトルから示唆されるような量の Lu<sub>2</sub>C<sub>80</sub> は得られなかった。そこで、残りの図 69 分画 c について、

イオンペア試薬の濃度を変えて HPLC 分離を行った(チャート[5])。HPLC クロマトグラムを図 74 に示す。

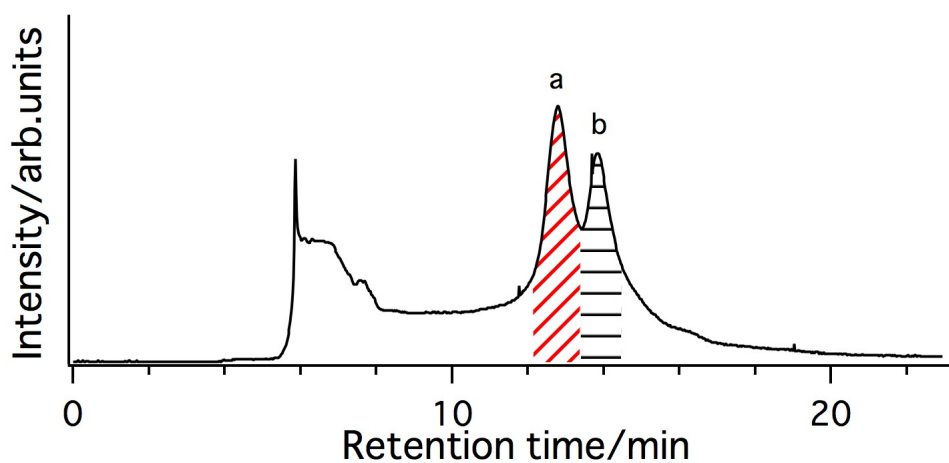


図 74 図 69 分画 c の HPLC クロマトグラム(チャート[5])

カラム: Buckyprep-M( $\phi$  10×250 mm)

溶離液: 1 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 69 分画 c

図 74 中の a、b の二ヶ所を分取し、それぞれの質量スペクトルを測定した(図 75)。

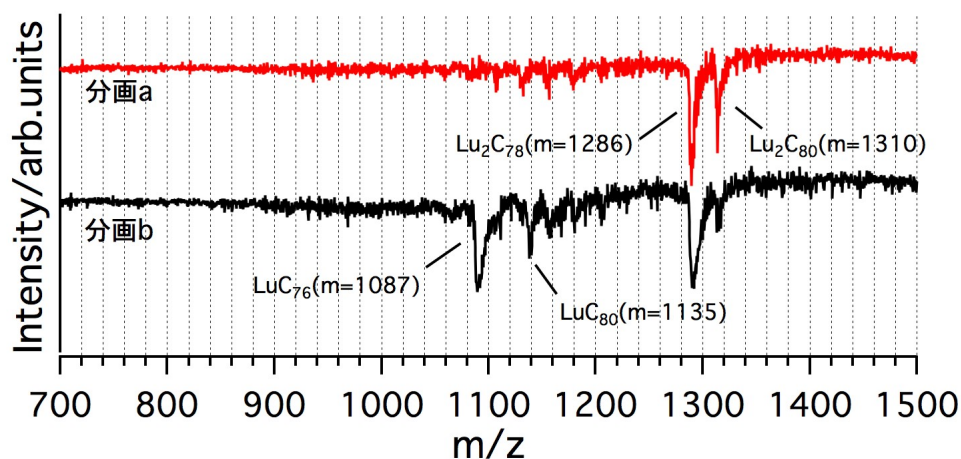


図 75 図 74 各分画の質量スペクトル

図 75 より、分画 a により多く  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が含まれており、分画 b は  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  が多いことから、分画 a に  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が、分画 b に  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  が含まれていると考え、分画 a について  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  の単離のために再度 HPLC 分離を行った(チャート[6])。HPLC クロマトグラムを図 76 に示す。

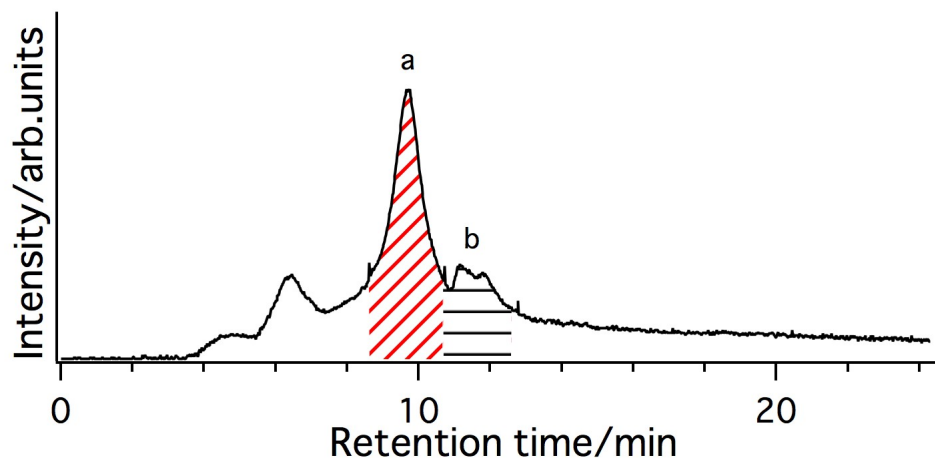


図 76 図 74 分画 a の HPLC クロマトグラム(チャート[6])

カラム: Buckyprep-M( $\phi$  10×250 mm)

溶離液: 1 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 74 分画 a

図 76 中の a、b の二ヶ所を分取した。各分画についての質量スペクトルを図 77 に示す。

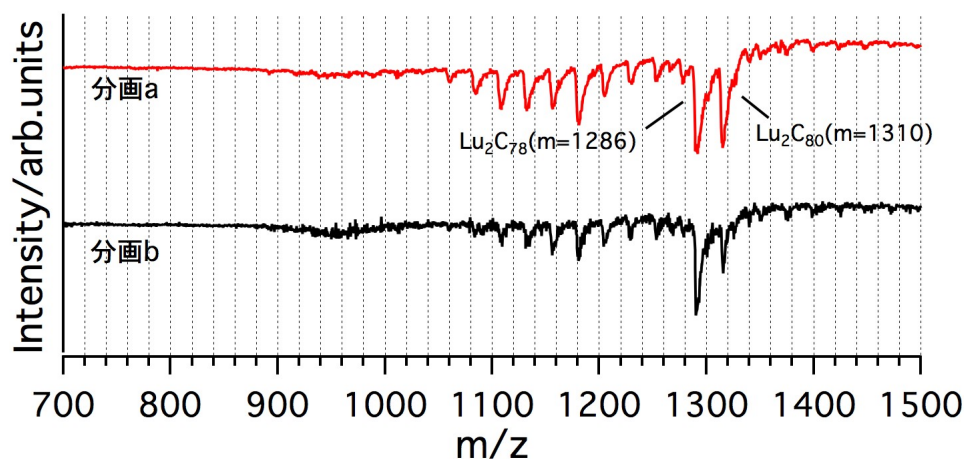


図 77 図 76 各分画の質量スペクトル

図 77 を見ると、 $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  は分離できておらず、また、それぞれ量が減ってしまったため、空フラーレンが目立つようになったことがわかる。空フラーレンを除くために再度 HPLC を行ったところ、分画 a が失われてしまった。

図 74 分画 b についても、HPLC 分離を行い、どのような分画が得られるかを調べた(チャート[7])。HPLC クロマトグラムを図 78 に示す。

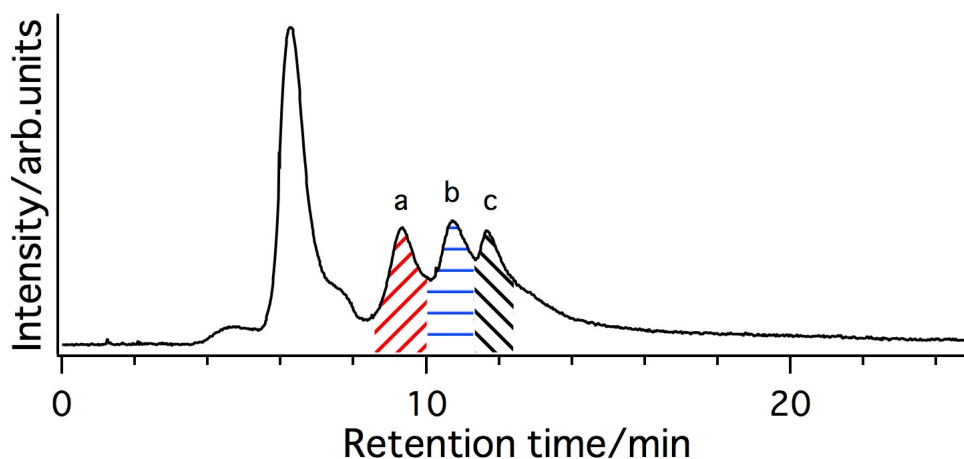


図 78 図 74 分画 b の HPLC クロマトグラム(チャート[7])

カラム: Buckyprep-M( $\phi 10 \times 250$  mm)

溶離液: 1 mM TBABr アセトン溶液

流速: 3 mL/min

試料: 図 74 分画 b

図 78 中の a、b、c の三ヶ所を分取した。各分画の質量スペクトルを図 79 に示す。

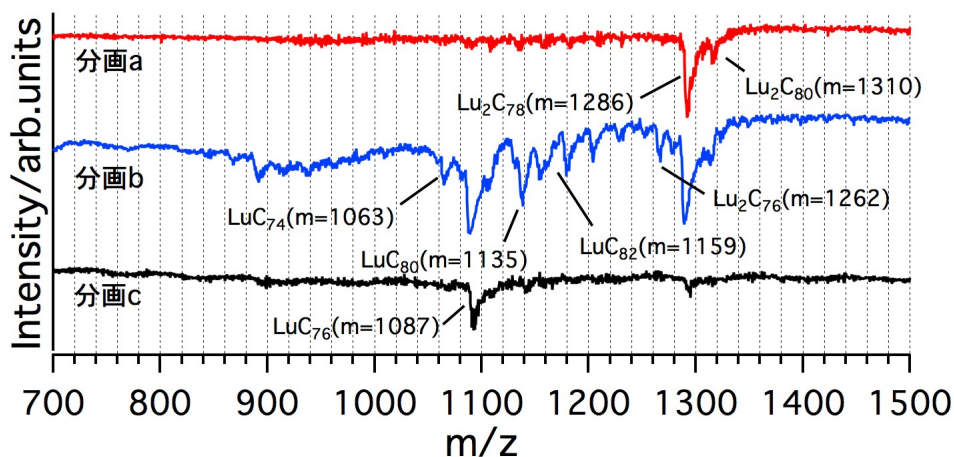


図 79 図 78 各分画の質量スペクトル

二核金属内包フラーレンに注目すると、分画 a と b に  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と微量の  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が存在している。これらは、打ち込み試料(図 74 分画 b)に前の分画(図 74 分画 a)の成分( $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$ )がすそを引いて混ざったためだと考えられた。図 78 分画 b には  $\text{Lu}_2\text{C}_{76}$  が含まれていたが、非常に少量であるためにこれ以上の追究はしなかった。

### 3-4-4 $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$

3-4-3 で示したように、 $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$ を単離することができた(図 72 分画 a(チャート[4]分画 a))。この  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$ に対して、UV-vis-NIR 吸収スペクトルと ESR スペクトルを測定した。

#### UV-vis-NIR 吸収スペクトル

$\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  アニオンの吸収スペクトルと、比較のため中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の吸収スペクトルを図 80 に示す。

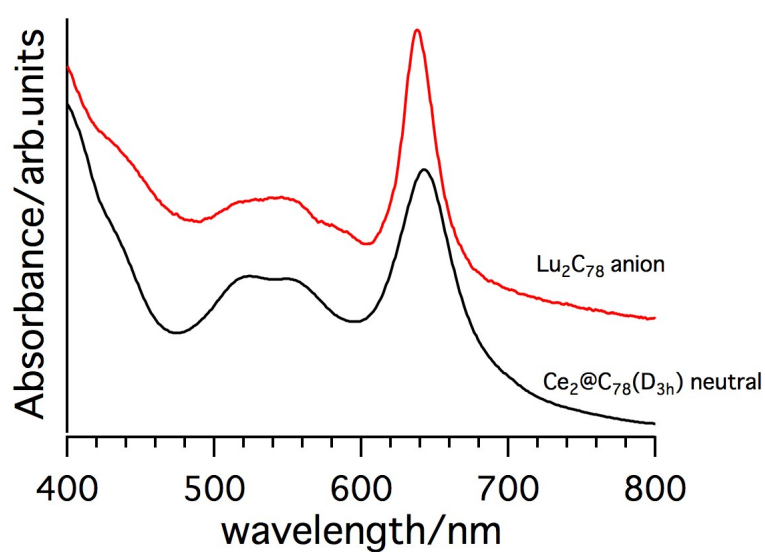


図 80  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  アニオンと中性の  $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の吸収スペクトル

$\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ とよく似たスペクトルが得られたことから、 $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  は  $\text{Lu}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ であると考えられる。

## ESR スペクトル

$\text{Lu}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ アニオンに対して ESR 測定を行った。ESR スペクトルを図 81 に示す。なお、110 K と 150 K の二つの温度において測定した。

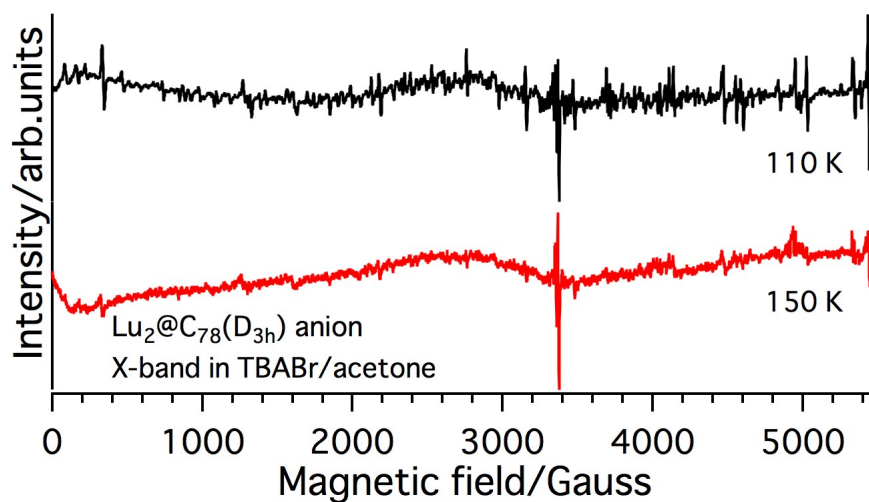


図 81  $\text{Lu}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ アニオンの ESR スペクトル

3400 G 付近のピークは不純物由来のものである。また、5400 G 付近から先のピークは酸素によるものである。110 K のスペクトルでは、400 G～5000 G の広範囲にわたりピークが確認できるが、150 K まで温度を上げるとそのほとんどが観測できなくなった。

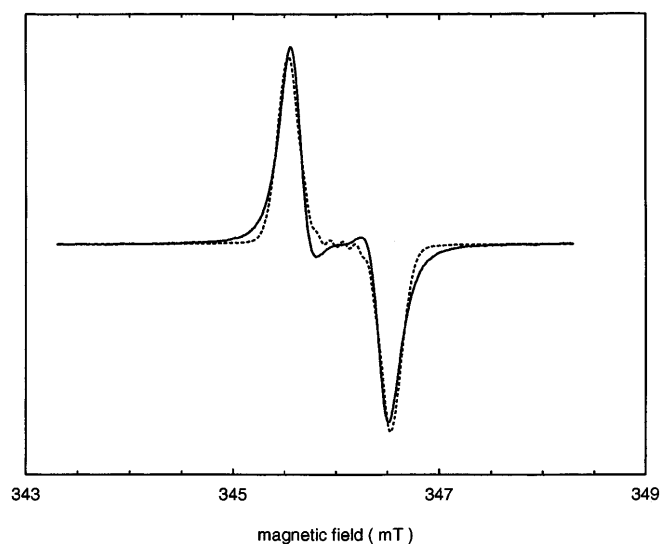


図 82  $\text{Lu}@\text{C}_{82}$  の ESR スペクトル[21]

以前に報告されている  $\text{Lu}@\text{C}_{82}$  の ESR スペクトル[21]を図 82 に示す。このスペクトルは、Lu の核スピンの  $7/2$  であるため、8 本のピークが出るのが予想されていたが、1 本ずつのピーク

の線幅が非常に広く、 $A$  は  $1.25\text{ G}$  であるため、重なって見えている。このスペクトルと比べると、 $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンの ESR スペクトルは非常に広範囲にピークが出ている。そのため、 $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンのアニオン化した際に与えられる一つの電子は、主に内包 Lu ダイマー上に分布していると考えられる。

### 3-4-5 $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$ 混合物

$\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  とともに  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が含まれる分画は二つあり、多く含まれている方(図 76 分画 a)については UV-vis-NIR 吸収スペクトルを、少ない方(図 76 分画 b)については UV-vis-NIR 吸収スペクトルと ESR スペクトルを測定した。

#### UV-vis-NIR 吸収スペクトル

図 76 分画 a、b の吸収スペクトルを図 83 に示す。比較として、 $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンの吸収スペクトルと、中性の  $\text{Ce}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトルを示した。

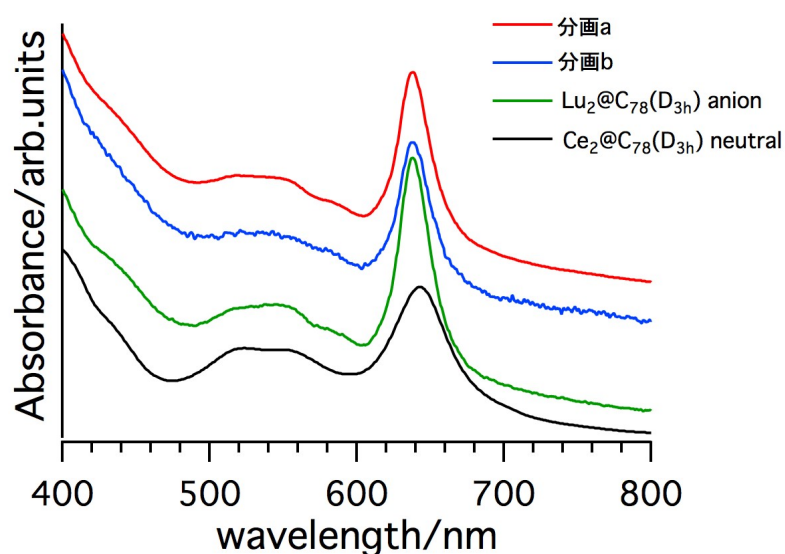


図 83 図 76 分画 a、b と  $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンと  
中性の  $\text{Ce}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  の吸収スペクトル

中性の  $\text{Ce}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  や  $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  アニオンとよく似た吸収スペクトルを示していることから、分画 a、b に含まれる  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  も  $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  であると考えられる。また、 $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と同じ溶出時間であることと、 $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が含まれる分画 a、b の吸収スペクトルに、 $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$  由来以外のピークが見当たらないことから、この分画に含まれる  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  は  $\text{Lu}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$  ではなく、



$\text{Lu}_2\text{C}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ である可能性が高い。

分画 a は  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  を単離する過程で失われてしまったので、分画 b を  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  が含まれる分画として、ESR スペクトルを測定した。

### ESR スペクトル

$\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  と  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  を含む分画の ESR スペクトルから  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  のスペクトルを引き算することで  $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  の ESR スペクトルを得ることを目的に、ESR 測定を行った。得られたスペクトルを図 84 に示す。110 K と 150 K の二つの温度で測定を行った。

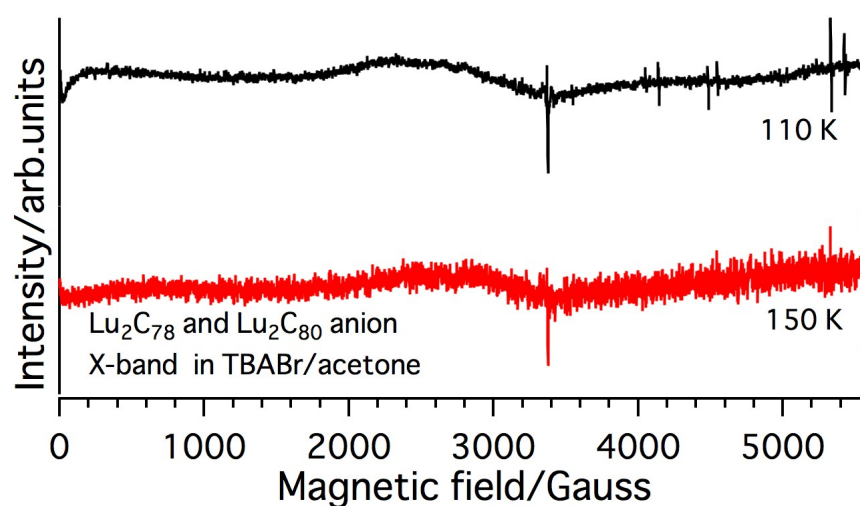


図 84  $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$ 、 $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  混合物(図 76 分画 a)の ESR スペクトル

3400 G 付近のピークは不純物由来のものである。また、5400 G 付近から先のピークは酸素由来のものである。サンプルの濃度が低いために、はっきりとしたピークは得られなかった。110 K における 4000～5000 G に少しピークが確認できるが、 $\text{Lu}_2\text{C}_{78}$  のピークもはっきりとは見えない状態だったため、 $\text{Lu}_2\text{C}_{80}$  の ESR スペクトルを引き算で得ることは断念した。



## 第4章 Sc、Y、Lu、La 内包フラーレンの比較

本研究で対象とした Y、Sc、Lu 内包フラーレンと、これまでに報告されている La 内包フラーレンについて、得られた二核金属内包フラーレン、HPLC の溶出挙動、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、ESR スペクトルの比較を行う。

### 4-1 得られた二核金属内包フラーレンの比較

Sc、Y、Lu 内包フラーレンについて得られた二核金属内包フラーレンを表 7 に示す。合わせて、これまでに報告されている La 内包フラーレンも示す。また、各元素の電子配置を表 8 に示す。

表 7 Sc、Y、Lu、La の二核金属内包フラーレンで得られたもの  
(青字は推定された構造)

	C <sub>76</sub>	C <sub>78</sub>	C <sub>80</sub>
Sc	Sc <sub>2</sub> @C <sub>76</sub> Sc <sub>2</sub> C <sub>2</sub> @C <sub>76</sub>	×	Sc <sub>2</sub> C <sub>80</sub> (理論計算より Sc <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> )の可能性もある)
Y	×	Y <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	Y <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> )
Lu	×	Lu <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> ) Lu <sub>2</sub> C <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	×
La	La <sub>2</sub> @C <sub>76</sub> (C <sub>s</sub> ) [20]	La <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> ) [14]	La <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> ) [3]

表 8 Sc、Y、Lu、La の電子配置

元素	電子配置
Sc	[Ne] (3d) <sup>1</sup> (4s) <sup>2</sup>
Y	[Kr] (4d) <sup>1</sup> (5s) <sup>2</sup>
Lu	[Xe] (4f) <sup>14</sup> (5d) <sup>1</sup> (6s) <sup>2</sup>
La	[Xe] (5d) <sup>1</sup> (6s) <sup>2</sup>

表 7 より、金属によって生成する金属内包フラーレンの種類に違いがあることがわかる。Sc、Y、Lu、La は 3+で閉殻になる仲間ではあるが、生成する金属内包フラーレンはそれぞれ異なっている。特に、Lu<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(I<sub>h</sub>)と Sc<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)という、他の金属における傾向から存在していてもおかしくないが、見つからなかった金属内包フラーレンがあるということは非常に興味深いところである。

## 4-2 HPLC の溶出挙動の比較

Sc、Y、Lu 金属内包フラーレンと、当研究室の西本が行った La 金属内包フラーレンの TEA/アセトン混合溶媒抽出物についての HPLC クロマトグラムを図 85 に示す。

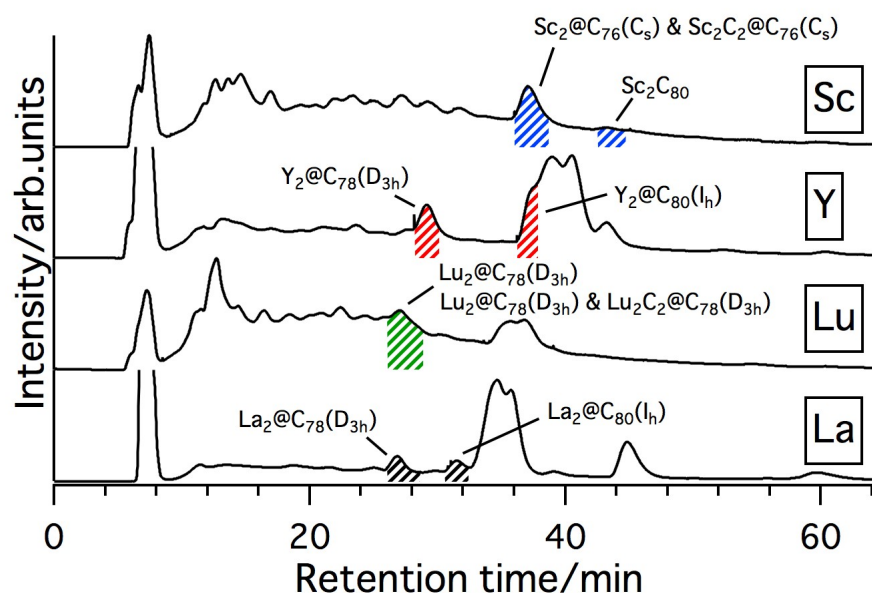


図 85 Sc、Y、Lu、La 金属内包フラーレンの HPLC クロマトグラム

図 85 より、 $M_2@C_{78}(D_{3h})$  ( $M=Y, Lu, La$ ) は、ほぼ同じ溶出挙動を示していることがわかる。しかし、 $Sc_2C_{80}$  と  $Y_2@C_{80}(I_h)$  と  $La_2@C_{80}(I_h)$  では、溶出時間がそれぞれずれている。 $Sc_2C_{80}$  は 42 分、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  は 36 分、 $La_2@C_{80}(I_h)$  は 30 分に溶出してくる。 $Sc_2C_{80}$  と  $La_2@C_{80}(I_h)$  では、12 分も溶出時間が異なる。イオンペアクロマトグラフィーでは、同じ条件下の実験でも溶出時間が若干異なり、3-3-6 でも実際に 5 分溶出時間が異なるが、分画の中身としては同じであることがあった。イオンペアクロマトグラフィーの性質として溶出時間がずれているのか、そもそも  $Sc_2C_{80}$  の溶出時間が  $La_2@C_{80}(I_h)$  とは異なるものなのかはわからないが、注意すべきポイントであると考えられる。 $Sc_2@C_{76}(C_s)$ 、 $Sc_2C_2@C_{76}(C_s)$  は  $M_2@C_{78}(D_{3h})$  より小さいケージにもかかわらず、それよりも保持が大きい。以上のことから、Sc が Y、Lu、La と比べて特殊な溶出挙動を示していることがわかる。

### 4-3 UV-vis-NIR 吸収スペクトルの比較

#### 4-3-1 $M_2@C_{78}(D_{3h})$

$M_2@C_{78}(D_{3h})$  ( $M=Y, Lu$ ) アニオンと、中性の  $Ce_2@C_{78}(D_{3h})$  と  $La_2@C_{78}(D_{3h})$  [14] の吸収スペクトルを図 86 に示す。 $La_2@C_{78}(D_{3h})$  の吸収スペクトルは文献[14]の図をトレースしたものである。

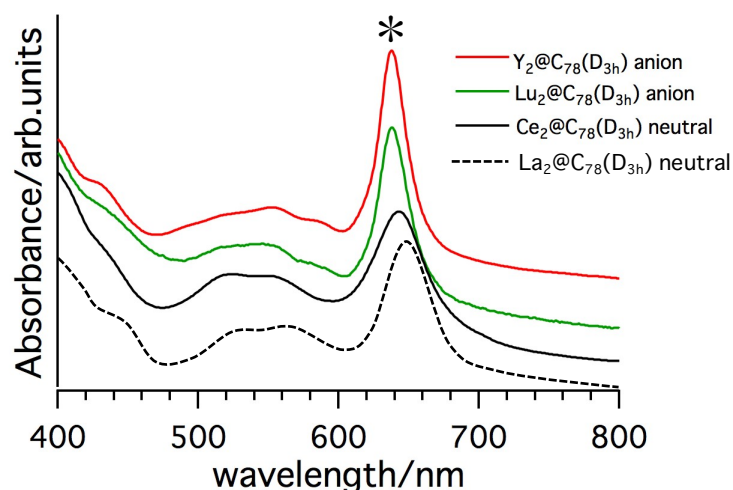


図 86  $M_2@C_{78}(D_{3h})$  ( $M=Y, Lu$ ) アニオンと  
中性の  $Ce_2@C_{78}(D_{3h})$  と  $La_2@C_{78}(D_{3h})$  の吸収スペクトル

この領域における吸収スペクトルは、ケージの電子状態に依存する。3 章では、単離された  $M_2C_{78}$  ( $M=Y, Lu$ ) アニオンと中性の  $Ce_2@C_{78}(D_{3h})$  で概ね形が一致していることから、 $M_2C_{78}$  ( $M=Y, Lu$ ) のケージ構造を  $C_{78}(D_{3h})$  ケージだと決定し、アニオン化により得られる不対電子は主に金属ダイマー上に分布していることがわかった。

しかし、スペクトルを詳細に見ると、内包金属によって違いがあることがわかる。各  $M_2@C_{78}(D_{3h})$  について、図 86 中の \* で示したピークのピークトップの値、グラフから見積もった半値全幅、測定サンプルの溶媒について表 9 にまとめた。 $Y_2@C_{78}(D_{3h})$  アニオンと  $Lu_2@C_{78}(D_{3h})$  アニオンでは、\* で示したピークのピークトップと半値全幅はほぼ一致しているのに対し、 $Ce_2@C_{78}(D_{3h})$  と  $La_2@C_{78}(D_{3h})$  はピークトップの位置が少し長波長側にずれており、線幅も広い。また、400 nm ~ 600 nm の吸収も内包金属によって若干異なる。これらの内包金属による吸収スペクトルの細かな違いは、溶媒の違いによる影響や、それぞれの  $M_2@C_{78}(D_{3h})$  で微妙に電子状態が異なるために起こると考えられる。

表 9 各  $M_2@C_{78}(D_{3h})$  ( $M=Y, Lu, Ce, La$ )の\*ピークの  
ピークトップの値と半値全幅と溶媒

	ピークトップ (nm)	半値全幅 (nm)	溶媒
$Y_2@C_{78}(D_{3h})$ アニオン	638	22	TBABr アセトン溶液
$Lu_2@C_{78}(D_{3h})$ アニオン	638	24	TBABr アセトン溶液
$Ce_2@C_{78}(D_{3h})$ 中性	642	38	$CS_2$
$La_2@C_{78}(D_{3h})$ 中性	647	29	$CS_2$

#### 4-3-2 $M_2@C_{80}(I_h)$

$M_2@C_{80}(I_h)$  ( $M=Y, Ce$ )アニオンと、 $Sc_2C_{80}$ アニオン、中性の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$ の吸収スペクトルを図 87 に示す。

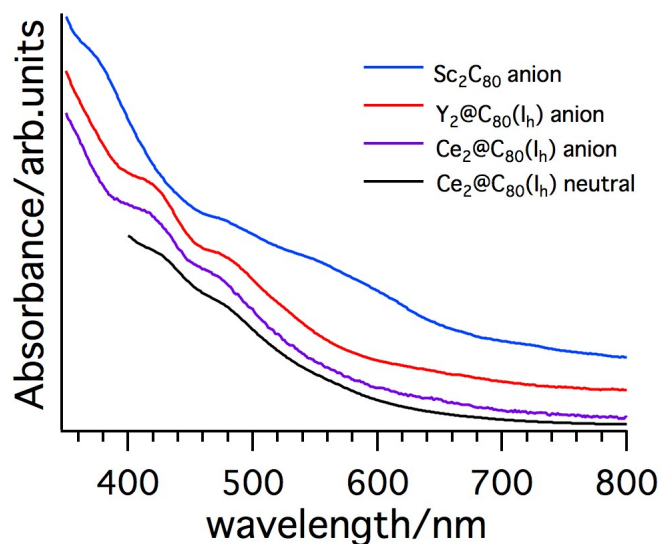


図 87  $M_2@C_{80}(I_h)$  ( $M=Y, Ce$ )アニオン、 $Sc_2C_{80}$ アニオン、  
中性の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$ の吸収スペクトル

2-4 で述べたように、中性の  $Ce_2@C_{80}(I_h)$ と、アニオンの  $Ce_2@C_{80}(I_h)$ 、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ の吸収スペクトルは形がよく一致していることから  $C_{80}(I_h)$ ケージに  $M_2$ が内包されていると考えられたが、3-3-4 でも議論した通り、 $Sc_2C_{80}$ のみスペクトルの形が異なる。このことについて、ケージが  $C_{80}(I_h)$ と異なる可能性と、ケージは  $C_{80}(I_h)$ だが、電子状態が異なる可能性を考えた。このうち、電子状態が異なる可能性について、内包された  $Sc$ が3個完全に電子移動しきらず、 $Sc^{2.5+}$ のような半端な電子状態になっているために、ケージの電子状態も  $M_2@C_{80}(I_h)$  ( $M=Y, Ce$ )と異なり、違った吸収スペクトルになるということが考えられた。HPLC に続き、 $Sc$ の特殊性が明らかになった。

#### 4-4 ESR スペクトルの比較

$\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ 、 $\text{Y}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ 、 $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$ 、 $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の各アニオンと、当研究室の西本が測定した  $\text{La}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ アニオンの ESR スペクトルを図 88 に示す。

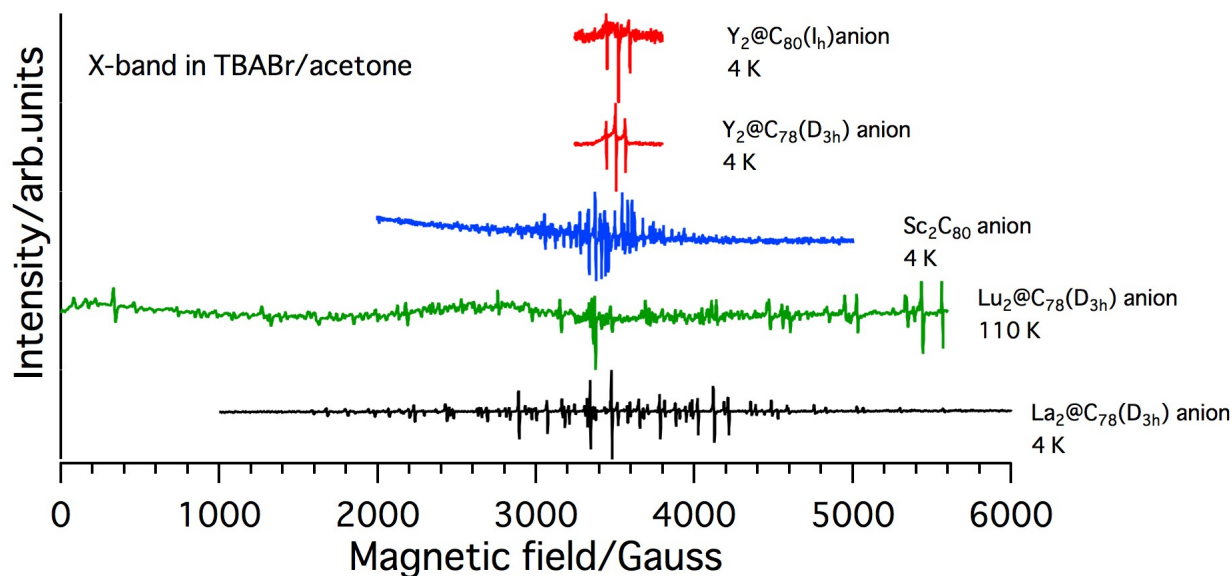


図 88  $\text{Y}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ 、 $\text{Y}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ 、 $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$ 、 $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ 、 $\text{La}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の各アニオンの ESR スペクトル

ピークの観測される範囲が、 $\text{Y} < \text{Sc} < \text{La} < \text{Lu}$ の順に広がっていることがわかる。このピークの観測される範囲の広さの違いについて考える。

内包金属原子の核スピンは、Y は  $1/2$ 、Sc、Lu、La は  $7/2$  である。高磁場近似が成立する時は、2 個の金属によって、Y では 3 本、Sc、Lu、La では 15 本のピークが現れる。図 88 に示したスペクトルは、低温で測定されたものであり、凍結試料のため異方的である。また、Lu については高磁場近似の成立の程度は低い。そのため、本来のやり方では全くないが、シミュレーションを行っていないもの( $\text{Sc}_2\text{C}_{80}$  と  $\text{Lu}_2\text{@C}_{78}(\text{D}_{3h})$ )に関しては、ピークが観測されるおよその範囲(目視にて決定)をピーク間の数(14 個)で割ることで、およその A を見積もった。得られた値を表 10 に示した。複核金属内包フラーレン  $\text{La}_2\text{@C}_{80}(\text{I}_h)$ アニオン[23]と単核金属内包フラーレン  $\text{M@C}_{82}$  ( $\text{M}=\text{Y}$ 、Sc、Lu、La)について、実験で得られている A の値も示した。また、内包金属が Y である時の A の値を 1 とした時の、他の金属の A の比を表 11 に示した。

表 10 A の値(単位:Gauss)

M	Y	Sc	Lu	La
M <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	60 <sup>a</sup>		320 <sup>b</sup>	295 <sup>a</sup>
M <sub>2</sub> @C <sub>80</sub>	72 <sup>a</sup>	140 <sup>b</sup>		359[23]
M@C <sub>82</sub>	0.49 [13]	3.82 [17]	1.25 [21]	1.14 [1]

a:シミュレーションにより求められた A の値

b:見積もった A の値

表 11 Y を 1 とした時の A の比

M	Y	Sc	Lu	La
M <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	1		5.3	4.9
M <sub>2</sub> @C <sub>80</sub>	1	1.9		5.0
M@C <sub>82</sub>	1	7.8	2.6	2.3

A は(正確には A の等方成分は)以下の式で表すことができる。

$$A=C_M \times \rho_M(0)$$

C<sub>M</sub>は金属によって決まった定数であり、ρ<sub>M</sub>(0)は金属原子核上のスピン密度である。

今、金属が異なってもよく似た吸収スペクトルを示す M<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>) (M=Y、Lu、La)あるいは M@C<sub>82</sub>(M=Y、Lu、La)においては、それぞれ内包金属上の電子状態がほぼ同じ、すなわち ρ<sub>M</sub>(0)が等しい(ρ<sub>Y</sub>(0)= ρ<sub>Lu</sub>(0)= ρ<sub>La</sub>(0))と仮定する。すると、金属ごとの A の比は、C<sub>M</sub>の比になるはずである。M<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)における Y、Lu、La の A の比の大きさの順序と M@C<sub>82</sub>における同順序は同じであること、比の大きさの違いが 2 倍程度であることから、M<sub>2</sub>@C<sub>78</sub>(D<sub>3h</sub>)、あるいは M@C<sub>82</sub>における ρ<sub>M</sub>(0)が各金属で同じという仮定(ρ<sub>Y</sub>(0)= ρ<sub>Lu</sub>(0)= ρ<sub>La</sub>(0))がほぼ成立していると考えられる。これに対して、M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(M=Y、Sc、La)あるいは M@C<sub>82</sub>(M=Y、Sc、La)においては、それぞれ内包金属上の電子状態がほぼ同じ、すなわち ρ<sub>M</sub>(0)が等しい(ρ<sub>Y</sub>(0)= ρ<sub>Lu</sub>(0)= ρ<sub>La</sub>(0))と仮定すると、M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>における Y、Sc、La の A の比の大きさの順序は Y<Sc<La であるのに対し、M@C<sub>82</sub>における Y、Sc、La の A の比の大きさの順序は Y<La<Sc と異なっている。また、Sc における比の大きさの違いが約 4 倍と大きく異なっている。そのため、M<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>、あるいは M@C<sub>82</sub>における ρ<sub>M</sub>(0)が各金属で同じ(ρ<sub>Y</sub>(0)= ρ<sub>Lu</sub>(0)= ρ<sub>La</sub>(0))という仮定が成立しない。このことについては、3-3-4 で議論したように、Sc@C<sub>82</sub>では、Sc がどちらかというとは 3+というよりは 2+に近い状態を取っていることから、内包金属原子が 3+の状態である他の M@C<sub>82</sub>(M=Y、Lu、La)よりも、金属原子上に電子が多いことになり、ρ<sub>M</sub>(0)が大きくなる。したがって、他の A よりも大きい値になったと考えられる。また、Sc<sub>2</sub>C<sub>80</sub>では Sc@C<sub>82</sub>の場合よりも、Sc が 3+寄りになっていることも考えられる。

## 第5章 まとめ

アニオンでのみ安定な  $Y_2@C_{80}(I_h)$  に対して、TEA/アセトン混合溶媒抽出法とイオンペクロマトグラフィーを組み合わせた単離法を開発した。

開発した金属内包フラーレンをアニオンで抽出・単離する方法を応用し、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  アニオン以外の新奇二核金属内包フラーレンを探索した。対象として、Y の他、Y と同様に 3+ で閉殻になる Sc、Lu を選択した。その結果、以下の表 12 に示す金属内包フラーレンを単離、あるいは、混合物として分離することができた。

表 12 Sc、Y、Lu の二核金属内包フラーレンで得られたもの  
(青字は推定された構造)

	C <sub>76</sub>	C <sub>78</sub>	C <sub>80</sub>
Sc	Sc <sub>2</sub> @C <sub>76</sub> Sc <sub>2</sub> C <sub>2</sub> @C <sub>76</sub>	×	Sc <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (理論計算より Sc <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> )の可能性もある)
Y	×	Y <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	Y <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> (I <sub>h</sub> )
Lu	×	Lu <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> ) Lu <sub>2</sub> C <sub>2</sub> @C <sub>78</sub> (D <sub>3h</sub> )	×

UV-vis-NIR 吸収スペクトルによって、 $M_2@C_{78}(D_{3h})$  (M=Y, Lu)、 $Y_2@C_{80}(I_h)$  について、それぞれのケージ構造を決定し、また、UV-vis-NIR 吸収スペクトルと ESR スペクトルから、不対電子が内包金属上に主に分布していることを明らかにした。 $Sc_2C_{80}$  については吸収スペクトルによる構造の断定はできなかったが、ESR スペクトルから不対電子が内包金属上に主に分布していることはわかった。

HPLC クロマトグラム、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、ESR スペクトルから、Sc 内包フラーレンの特異性が、単核の Sc 内包フラーレンの場合と同様に示された。

内包金属ごとに、得られる金属内包フラーレンの種類に違いがあることが改めて示された。これが何に起因するのか（生成メカニズムの違いに起因するのか、あるいは電子状態の安定性の差に起因するのか）を明らかにすることは、今後どのような金属内包フラーレンを得られるのか、ということの重要な手掛かりになると考える。そのためには、さらに他の金属についても金属内包フラーレンを探索し、傾向を探ることが必要だと考える。



## 参考文献

- [1] R.D.Johnson, et al., *Nature* **355**, 239-240 (1992).
- [2] Z. Xu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11309-11310 (1996).
- [3] M. Alvarez, et al., *J. Phys. Chem.* **95**, 10561-10563 (1991).
- [4] T. Inoue, et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 7573-7579 (2004).
- [5] T. Zuo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12992-12997 (2008).
- [6] 東 維成, 東京都立大学, 修士論文(2005).
- [7] T. Kodama, et al., *Chem. Lett.* **34**, 464-465 (2005).
- [8] T. Kodama, et al., *The 41<sup>st</sup> Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium*, p.31 (2011).
- [9] 富樫 愛美, 首都大学東京, 卒業論文(2012).
- [10] 小林 樹来, 北里大学(外研先:首都大学東京), 卒業論文(2013).
- [11] 中島 なつみ, 首都大学東京, 卒業論文(2014).
- [12] H. Okada, et al., *RSC Advances* **2**, 10624-10631 (2012).
- [13] K. Kikuchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9367-9368 (1994) .
- [14] B. Cao, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9164-9165 (2004).
- [15] I.E. Kareev, et al., *Russian Chemical Bulletin International Edition* **56**, 2140-2144 (2007).
- [16] T. Wang, et al., *Chin. J. Chem.* **30**, 765-770 (2012).
- [17] M. Inakuma, et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 7595-7599 (2000).
- [18] V. Archana, et al., to be published.
- [19] H. Shinohara, et al., *Nature* **357**, 52-54 (1992).
- [20] M. Suzuki, et al., *Chem. Eur. J.* **19**, 17125-17130 (2013).
- [21] S. Yang, et al., *J. Phys. Chem. Solids.* **61**, 1105-1110 (2000).
- [22] H. Umemoto, et al., *Chem. Commun.* **46**, 5653-5655 (2010).
- [23] S. Okubo, 総合研究大学院大学, 博士論文(2002).

## 謝辞

まず初めに、卒業研究も含め3年間、実験・ゼミ・学会など、研究におけるあらゆる場面で様々なご指導をしてくださった兒玉健准教授に感謝致します。ご迷惑ばかりをかける手のかかる学生だったと思いますが、根気強いご指導のおかげで3年間多くのことを学ぶことができました。ありがとうございました。また、菊地耕一教授にもゼミにおいて多くの鋭いご指摘を頂くことができ、大変参考になりました。

また、卒業研究から引き続き LD-TOF-MS 測定装置を反応物理化学研究室からお借りし、皆様にも大変お世話になりました。城丸春夫先生には副査も担当して頂き、多くの助言を受けることができました。阿知波洋次先生には、学会や研究について非常に参考になる助言を毎度頂き、本当にお世話になりました。ESR 測定やシミュレーションは京都大学の加藤立久先生、山口貴久さん、新潟大学の古川貢先生に、NMR 測定においては、有機構造生物化学研究室の伊藤隆先生、三島正規先生に、吸収スペクトルの理論計算は理論・計算化学研究室の波田雅彦先生、今村穰先生、Archana Velloth さんにご協力頂きました。本当にありがとうございました。

研究室の後輩である三谷拓示くん、小林和博くん、西本真也くんには、修士論文を書くにあたり実験データを提供してもらい、実験も手伝ってもらったなど、様々な場面で助けてもらいました。後輩の皆の助けがあって、ここまで研究を行うことができたと考えます。皆の手でつながれていく今後の研究に期待しています。

最後にもう一度、本研究を遂行するにあたり、お世話になったすべての方々へ、多大なる感謝を捧げます。ありがとうございました。